

**Seesedimente als Schadstoffarchive**

**Veränderungen im Schwermetalleintrag in die  
Umwelt seit 1945**

**Hochauflösende Untersuchungen von Seeablagerungen in  
Industriezonen und naturbelassenen Bereichen**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
Dr. rer. nat.  
am Fachbereich 9  
Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von  
Jens Rosenbaum-Mertens  
aus Hagen

Universität Duisburg-Essen,  
März 2003

Die der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden am Institut für Geographie, in der Abteilung Geologie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Neumann-Mahlkau

2. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Schreiber

3. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Kelletat

Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Wilhelm Kuttler

Tag der mündlichen Prüfung: 13.05.2003

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN</b>	<b>3</b>
2.1	Sedimente als Schadstoffarchive – Stand der Forschung	3
2.2	Schwermetallmobilität und –bindungen in Sedimenten	4
2.2.1	Ermittlungen der Bindungsformen und der Bioverfügbarkeit von Schwermetallen	7
2.3	Methoden der Altersbestimmung von Sedimenten	10
2.3.1	Radiometrische Datierungsmöglichkeiten	11
2.4	Eintragsquellen für Schwermetalle	12
2.5	Entwicklung der Umweltgesetzgebung seit 1945	13
2.5.1	Umweltgesetzgebung Wasser	13
2.5.2	Umweltgesetzgebung zur Luftreinhaltung	14
2.6	Untersuchungsgebiete	15
2.6.1	Untersuchungsgebiet Talsperre Urftsee	16
2.6.1.1	Geologie der Nordeifel	17
2.6.1.2	Wirtschaftliche und industrielle Entwicklung des Einzugsgebietes Urftsee	20
2.6.2	Untersuchungsgebiete im Einzugsbereich der Ruhr	21
2.6.2.1	Stausee Echthausen	23
2.6.2.2	Harkortsee	23
2.6.2.3	Geologie des Rechtsrheinischen Schiefergebirges	25
2.6.2.4	Wirtschaftliche und industrielle Entwicklung des Einzugsgebietes Echthausen	27
2.6.2.5	Wirtschaftliche und industrielle Entwicklung des Einzugsgebietes Harkortsee	28
<b>3</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>30</b>
3.1	Probennahme und –aufbereitung	30
3.2	TOC, TC und Trockengewicht	31
3.3	Korngrößenverteilung	31
3.4	pH-Wert Bestimmung	31
3.5	Elementbestimmung mittels Röntgenfluoreszenz-spektroskopie	31
3.6	Bestimmung der Schwermetallbindungsformen	32
3.7	Elementbestimmung mittels ICP-OES	34
3.8	Radiometrische Altersbestimmung	35
3.9	Fehlerbetrachtung	36
3.10	Statistik	38

<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG</b>	<b>40</b>
<b>4.1</b>	<b>Altersbestimmung und weitere Sedimentparameter</b>	<b>40</b>
4.1.1	Urftsee	40
4.1.2	Echthausen	44
4.1.3	Harkortsee	50
<b>4.2</b>	<b>Entwicklung der Schwermetallgesamtgehalte</b>	<b>55</b>
4.2.1	Urftsee	55
4.2.2	Echthausen	64
4.2.3	Harkortsee	71
<b>4.3</b>	<b>Schwermetallbindungsformen</b>	<b>78</b>
4.3.1	Urftsee	79
4.3.2	Echthausen	88
4.3.3	Harkortsee	96
<b>5.</b>	<b>URSACHEN DER SCHWERMETALLANREICHERUNGEN UND DARSTELLUNG DER BELASTUNGSPFADE</b>	<b>107</b>
<b>5.1</b>	<b>Urftsee</b>	<b>107</b>
5.1.1	Belastungszeiträume	107
5.1.2	Veränderung der Schwermetallbindungsformen	108
5.1.3	Schwermetalleinträge über den Wasserpfad	109
5.1.3.1	Truppenübungsplatz Vogelsang	110
5.1.3.2	Bergbau	111
5.1.3.3	Verarbeitende Industrie	112
5.1.3.4	Verkehr	112
5.1.3.5	Abwassereinleitungen durch Kläranlagen	113
5.1.3.6	Geogener Eintrag	114
5.1.4	Schwermetalleinträge über den Luftpfad	115
<b>5.2</b>	<b>Echthausen</b>	<b>116</b>
5.2.1	Belastungszeiträume	116
5.2.2	Veränderung der Schwermetallbindungsformen	117
5.2.3	Schwermetalleinträge über den Wasserpfad	119
5.2.3.1	Bergbau	121
5.2.3.2	Verarbeitende Industrie	125
5.2.3.3	Verkehr	127
5.2.3.4	Abwassereinleitungen durch Kläranlagen	129
5.2.3.5	Geogener Eintrag	130
5.2.4	Schwermetalleintrag über den Luftpfad	130
5.2.5	Bilanzierung von Belastungspfaden	130
<b>5.3</b>	<b>Harkortsee</b>	<b>131</b>
5.3.1	Belastungszeiträume	131
5.3.2	Veränderung der Bindungsformen	132
5.3.3	Belastungsquelle Wasserpfad	134
5.3.3.1	Verarbeitende Industrie	136
5.3.3.2	Energieerzeugung – Kofeuerungsanlagen und Hausbrand	146
5.3.3.3	Verkehr	147
5.3.3.4	Abwassereinleitungen durch Kläranlagen	148
5.3.3.5	Geogener Eintrag	150
5.3.3.6	Sedimentuntersuchungen an Volme und Ennepe	151
5.3.4	Schwermetalleinträge über den Luftpfad	153
5.3.5	Bilanzierung von Belastungspfaden	155

---

<b>6</b>	<b>VERGLEICH DER UNTERSUCHTEN STAUSEEN -----</b>	<b>159</b>
6.1	Gesamtgehalte-----	159
6.2	Schwermetallbindungsformen -----	163
<b>7</b>	<b>UMWELTRELEVANZ DER ELEMENTKONZENTRATIONEN -----</b>	<b>170</b>
<b>8</b>	<b>AUSWIRKUNG VON UMWELTGESETZEN AUF DIE ENTWICKLUNG DER SCHADSTOFFFRACHTEN IN DEN UNTERSUCHUNGSGEBIETEN -----</b>	<b>171</b>
<b>9</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG -----</b>	<b>176</b>
<b>10</b>	<b>LITERATUR -----</b>	<b>181</b>
<b>11</b>	<b>ANHANG -----</b>	<b>1</b>

## Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1:</i>	<i>Grenz-pH-Werte für die Mobilisierung einiger Schwermetalle.....</i>	<i>6</i>
<i>Tabelle 2:</i>	<i>Darstellung des verwendeten sequentiellen Extraktionsverfahrens (nach ZELEN &amp; BRÜMMER 1989, modifiziert nach DÖLLING 1995). ....</i>	<i>9</i>
<i>Tabelle 3:</i>	<i>Eintragsquellen für Schwermetalle.....</i>	<i>12</i>
<i>Tabelle 4:</i>	<i>Technische Daten zum Urftsee und Olefalsperre .....</i>	<i>17</i>
<i>Tabelle 5:</i>	<i>Technische Daten zum Stauwehr Echthausen und Harkortsee.....</i>	<i>24</i>
<i>Tabelle 6:</i>	<i>Historische Abbaugelände im Einzugsbereich Stauwehr Echthausen .....</i>	<i>28</i>
<i>Tabelle 7:</i>	<i>Nachweisgrenzen [mg/l] und Linien für die Elementbestimmung der Extraktionslösungen nach dem Verfahren der sequentiellen Extraktion nach Zeien &amp; Brümmer 1989. ....</i>	<i>35</i>
<i>Tabelle 8:</i>	<i>Verwendete statistische Verfahren im Rahmen des Forschungsprojektes .....</i>	<i>38</i>
<i>Tabelle 9:</i>	<i>Statistische Kennwerte für die Hauptelemente und Nebenelemente S und P im Kern U3 (Urftsee). ....</i>	<i>56</i>
<i>Tabelle 10:</i>	<i>Statistische Kennwerte für die Spuren- und Nebenelemente im Kern U3 (Urftsee) und Vergleich mit einer Untersuchung des StUA Aachen vom 31.01.1992.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabelle 11:</i>	<i>Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Elementkonzentrationsverteilungen im Kern U3.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabelle 12:</i>	<i>Entwicklung der Schwermetall-, Metalloid-, P- und S-Gehalte im Kern U3 zwischen 1964 und 1998 .....</i>	<i>61</i>
<i>Tabelle 13:</i>	<i>Geoakkumulationsindex und Sedimentbewertung nach MÜLLER (1979) .....</i>	<i>63</i>
<i>Tabelle 14:</i>	<i>Hintergrundwerte, Elementanreicherungsfaktoren (AF) und <math>I_{geo}</math>-Index für Sedimente des Urftsee.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabelle 15:</i>	<i>Statistische Kennziffern der Haupt- und Nebenelemente und von Phosphor und Schwefel für die Sedimente des Kerns E2.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabelle 16:</i>	<i>Statistische Kennziffern der Schwermetalle und Metalloide für die Sedimente des Kerns E2 ...</i>	<i>66</i>
<i>Tabelle 17:</i>	<i>Ergebnis der Element-Hauptkomponentenanalyse der Sedimente des Kerns E2.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabelle 18:</i>	<i>Entwicklung der Schwermetall- und Metalloidkonzentrationen im Kern E2 zwischen 1949 und 1999 .....</i>	<i>69</i>
<i>Tabelle 19:</i>	<i>Hintergrundwerte, Elementanreicherungsfaktoren (AF) und <math>I_{geo}</math>-Index für Sedimente des Kerns E2 .....</i>	<i>70</i>
<i>Tabelle 20:</i>	<i>Statistische Kennwerte für die Hauptelemente, Phosphor und Schwefel des Kerns H7 im Ablagerungszeitraum 1943-1999.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabelle 21:</i>	<i>Statistische Kennwerte für Neben- und Spurenelemente des Kerns H7 im Ablagerungszeitraum 1943-1999 .....</i>	<i>73</i>
<i>Tabelle 22:</i>	<i>Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse für Sedimente des Kern H7 .....</i>	<i>74</i>

<i>Tabelle 23:</i>	<i>Entwicklung der Gehalte an Schwermetallen, Metalloiden, P, S und Br in den einzelnen Dekaden für den Zeitraum vor 1943 bis 1999 .....</i>	<i>75</i>
<i>Tabelle 24:</i>	<i>Hintergrundwerte und Elementanreicherungsfaktoren (AF) für die Sedimente des Kerns H7..</i>	<i>77</i>
<i>Tabelle 25:</i>	<i>Vergleich der Ergebnisse des Kerns H7 von 1999 mit den Ergebnissen des Ruhrverbandes 1987 .....</i>	<i>78</i>
<i>Tabelle 26:</i>	<i>Veränderungstendenzen der Elementbindungsformanteile im Kern U3 bei sinkenden anthropogenen Schwermetalleinträgen .....</i>	<i>109</i>
<i>Tabelle 27:</i>	<i>Depositionsraten ausgewählter Schwermetalle an der LÖLF-Messstation Monschau (Nordeifel) .....</i>	<i>115</i>
<i>Tabelle 28:</i>	<i>Veränderungstendenzen der Elementbindungsformanteile im Kern E2 bei sinkenden Gesamtgehalten .....</i>	<i>118</i>
<i>Tabelle 29:</i>	<i>Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen der Ruhr und verschiedener Seitenbäche.....</i>	<i>120</i>
<i>Tabelle 30:</i>	<i>Durchschnittliche Konzentrationen und Jahresfrachten an der Ruhr-Messstation „Brücke Echthausen“ .....</i>	<i>131</i>
<i>Tabelle 31:</i>	<i>Veränderungstendenzen der Bindungsformanteile für Sedimente des Kerns H7 bei steigenden anthropogenen Schwermetalleinträgen .....</i>	<i>133</i>
<i>Tabelle 32:</i>	<i>Vergleich der Sedimentbelastung von Harkort- und Hengsteysee.....</i>	<i>135</i>
<i>Tabelle 33:</i>	<i>Korrelationsmatrix der Roheisenproduktion und der Schwermetallgehalte im Kern H7 für den Zeitraum zwischen 1944 und 1972 .....</i>	<i>140</i>
<i>Tabelle 34:</i>	<i>Schwermetallgesamtbilanz für den Harkortsee Mitte der 1960er Jahre.....</i>	<i>157</i>
<i>Tabelle 35:</i>	<i>Schwermetallgesamtbilanz für den Harkortsee zu Beginn der 1980er Jahre .....</i>	<i>157</i>
<i>Tabelle 36:</i>	<i>Vergleich der Ergebnisse der Schwermetallbilanzierung und der Sedimentuntersuchungen zur Verringerung des Schwermetalleintrages ins Sediment zwischen 1965 und 1980.....</i>	<i>159</i>
<i>Tabelle 37:</i>	<i>Prozentuale Verringerung der untersuchten Elementgehalte in den 1990er Jahren bezogen auf maximale Einträge.....</i>	<i>160</i>
<i>Tabelle 38:</i>	<i>Vergleich der durchschnittlichen Schwermetallgehalte mit dem Vorsorgewert der BBodSchV und den Grenzwerten der AbfKlärV und TA Abfall (Z2-Wert) .....</i>	<i>171</i>

## Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1:	Kreisläufe und Transformationen der Metalle in Gewässer .....	5
Abbildung 2:	Stabilitätsbereiche von Eisen und Manganoxiden, Pyrit und $C_{org}$ im $E_h$ -pH-Diagramm .....	6
Abbildung 3:	Übersichtskarte zu den Untersuchungsgebieten der Stauseen Urft, Harkort und Echthausen. ....	15
Abbildung 4:	Einzugsgebiet der Urft .....	17
Abbildung 5:	Geologie des Einzugsgebiets der Urft.....	18
Abbildung 6:	Einzugsgebiet der Ruhr.....	22
Abbildung 7:	Geologie des Einzugsgebietes der Ruhr.....	25
Abbildung 8:	Verteilung der Korngrößenklassen Sand und Ton-Schluff sowie Trockensubstanz im Sedimentprofil Kern U3 (Urftsee) .....	41
Abbildung 9:	Tiefenprofil Kern U3 für die Parameter $Al_2O_3$ , $SiO_2$ , $K_2O$ , $CaO$ , S, TC, TOC und pH-Wert in Beziehung zum Pegelstand des Urftsees speziell zu Niedrigwasserzeiten .....	42
Abbildung 10:	Korrelation von Schwefel zu TOC .....	43
Abbildung 11:	$^{137}Cs$ -Aktivität und Altersbestimmung des Sedimentprofils Echthausen (Kern E2) .....	44
Abbildung 12:	Sedimentationsmodelle für die Sedimente des Stauwehres Echthausen – exponentielles Modell (oben) und kombiniertes Modell (unten).....	45
Abbildung 13:	Jahresmittelwerte des Ruhrabflusses für den Pegel Neheim-Hüsten .....	46
Abbildung 14:	Verteilung der Korngrößenklassen Sand und Ton-Schluff sowie des Trockengewichts im Sedimentprofil Kern E2 .....	47
Abbildung 15:	Verteilung von $Al_2O_3$ , $SiO_2$ , $K_2O$ , $CaO$ , S und pH im Sedimentkern E2.....	48
Abbildung 16:	Verteilung von TC und TOC im Sedimentkern E2 .....	48
Abbildung 17:	Korrelation zwischen TOC und S für die Sedimentabschnitte 0-19 cm ( $\Delta$ ), 19-49 ( $\diamond$ ) sowie, 49-120 cm ( $\blacktriangledown$ ).....	49
Abbildung 18:	$^{137}Cs$ –Aktivität und Altersbestimmung der Sedimente des Kerns H7 .....	50
Abbildung 19:	Säulenprofil, Verteilung der Korngrößen und Anteil des Trockengewichtes im Kern H7 .....	52
Abbildung 20:	Konzentrationsverläufe für $Al_2O_3$ , $SiO_2$ , $K_2O$ , $CaO$ , Schwefel, TC, TOC sowie pH( $CaCl_2$ ) im Kern H7 .....	53
Abbildung 21:	Zusammenhang zwischen Schwefel und TOC für verschiedene Tiefenbereiche im Kern H7 ...	54
Abbildung 22:	Konzentrationsprofile der Schwermetalle, Metalloide, des Phosphor und des Brom im Kern U3 .....	57
Abbildung 23:	Zusammenhang zwischen Pegelhöhe Pb- und Zn-Gehalt im Kern U3 .....	58
Abbildung 24:	Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Elementkonzentrationsverläufe im Kern U3 .....	60
Abbildung 25:	Veränderungen der Schwermetallmittelwerte für die untersuchten Dekaden im Kern U3 .....	62
Abbildung 26:	Durchschnittliche Elementanreicherungsfaktoren für den Kern U3.....	63



<i>Abbildung 27: Konzentrationsverlauf für Pb im Tiefenprofil E2 und Darstellung der Mittelwertlinie für die Sedimente der Jahre 1949 bis 1963 .....</i>	<i>64</i>
<i>Abbildung 28: Konzentrationsprofile der Schwermetalle, Metalloide, des Phosphor und des Brom im Kern E2 .....</i>	<i>65</i>
<i>Abbildung 29: Darstellung der Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse für die Sedimente des Kerns E2 .....</i>	<i>67</i>
<i>Abbildung 30: Vergleich der Entwicklung des Zn-, Cu-, und Pb-Eintrages in Sedimente des Kerns E2 für die Dekaden zwischen 1950 und 1999 .....</i>	<i>69</i>
<i>Abbildung 31: Durchschnittliche und maximale Elementanreicherungsfaktoren für den Kern E2 .....</i>	<i>70</i>
<i>Abbildung 32: Konzentrationsverlauf für Zink im Sedimentkern H7 .....</i>	<i>71</i>
<i>Abbildung 33: Konzentrationsprofile der Schwermetalle, Metalloide, des Phosphor und des Brom im Kern H7 .....</i>	<i>72</i>
<i>Abbildung 34: Darstellung der Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse für Sedimente des Kerns H7 .....</i>	<i>75</i>
<i>Abbildung 35: Entwicklung der Zn-, Pb- und Cu-Einträge im Zeitraum vor 1943 bis 1999 .....</i>	<i>76</i>
<i>Abbildung 36: Durchschnittliche und maximale Elementanreicherungsfaktoren der Sedimente des Kerns H7 .....</i>	<i>77</i>
<i>Abbildung 37: Veränderungen der Zink-Bindungsformen im Verlauf der Dekaden von 1964-1999 im Kern U3 .....</i>	<i>82</i>
<i>Abbildung 38: Veränderung des Anteils der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion und des Zn-Gesamtgehaltes im Kern U3 .....</i>	<i>83</i>
<i>Abbildung 39: Veränderungen der Blei-Bindungsformen im Verlauf der Dekaden von 1964-1999 im Kern U3 .....</i>	<i>85</i>
<i>Abbildung 40: Veränderungen der Kupfer-Bindungsformen im Verlauf der Dekaden von 1964-1999 im Kern U3 .....</i>	<i>87</i>
<i>Abbildung 41: Durchschnittliche Zn-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 im Kern E2 .....</i>	<i>89</i>
<i>Abbildung 42: Durchschnittliche Blei-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 im Kern E2 .....</i>	<i>92</i>
<i>Abbildung 43: Durchschnittliche Chrom-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 im Kern E2 .....</i>	<i>93</i>
<i>Abbildung 44: Veränderungen des Cr-Gesamtgehaltes und des an amorphe Eisenoxide gebunden Anteils im Kern E2 .....</i>	<i>94</i>
<i>Abbildung 45: Durchschnittliche Kupfer-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 im Kern E2 .....</i>	<i>95</i>
<i>Abbildung 46: Durchschnittliche Zink-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 und vor 1943 im Kern H7 .....</i>	<i>97</i>
<i>Abbildung 47: Veränderungen der Zn-Gesamtgehalte und der Bindungsanteile in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion im Kern H7 .....</i>	<i>98</i>
<i>Abbildung 48: Veränderungen des Pb-Gehaltes in der leicht nachlieferbaren Fraktion im Vergleich mit dem Phosphor- und dem Bleigesamtgehalt im Kern H7 .....</i>	<i>100</i>
<i>Abbildung 49: Durchschnittliche Blei-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 und vor 1943 im Kern H7 .....</i>	<i>101</i>
<i>Abbildung 50: Durchschnittliche Cr-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 und vor 1943 im Kern H7 .....</i>	<i>103</i>

Abbildung 51: Veränderungen der Cr-Gesamtgehalte und der Anteile der Bindung an amorphe Eisenoxide im Kern H7 .....	104
Abbildung 52: Vergleich der Schwefeleinträge (blaue Kurve) und des Bindungsanteils des Cu an der sulfidischen Fraktion .....	105
Abbildung 53: Durchschnittliche Kupfer-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 und vor 1943 im Kern H7 .....	106
Abbildung 54: Veränderungen des Geoakkumulationsindex der Schwermetalle im Kern U3 .....	108
Abbildung 55: Mögliche Belastungsquellen im Einzugsbereich des Urfisees .....	110
Abbildung 56: Veränderungen des Phosphoreintrages in die Sedimente des Urfisees [DATEN LFS 2002] ....	114
Abbildung 57: Entwicklung der Luftbelastung mit Pb an fünf bundesdeutschen Messstationen .....	116
Abbildung 58: Veränderungen des Geoakkumulationsindex der Schwermetalle im Kern E2 .....	117
Abbildung 59: Potenzielle Belastungsquellen im Einzugsbereich des Stauwehres Echthausen .....	119
Abbildung 60: Veränderungen der Zinkeinträge im Verlauf der Ruhr zwischen 1961 und 1994 .....	121
Abbildung 61: Vergleichende Darstellung der Pb- und Zn-Gehalte im Sediment des Kerns E2 mit den Produktionszahlen des Bergwerkes Ramsbeck .....	122
Abbildung 62: Korrelationen zwischen Pb und Sb bzw. Tl in den Zeiträumen 1999-1981 und 1980-1949 im Kern E2 .....	123
Abbildung 63: Veränderungen der Cu- und Ba-Konzentrationen im Kern E2 im Vergleich zur Produktion des Bergwerkes Ramsbeck .....	124
Abbildung 64: Cr-Gehalt im Sediment/Wasser und Bindungsverhalten von Chrom an amorphe Eisenoxide zwischen 1982 bis 1986 .....	126
Abbildung 65: Veränderungen der Cr-Gehalte im Ruhrwasser zwischen Quelle und Stauwehr Echthausen zwischen 1982 und 1985 .....	127
Abbildung 66: Veränderungen der Pb-Gesamtgehalte im Vergleich zu den verkehrsbedingten Pb-Emissionen und den Benzinverkaufszahlen .....	128
Abbildung 67: Phosphorgehalt im Sedimentkern E2 .....	129
Abbildung 68: Veränderungen des Geoakkumulationsindex der Schwermetalle im Kern H7 .....	132
Abbildung 69: Potenzielle Belastungsfaktoren für den Harkortsee .....	135
Abbildung 70: Umsatzverteilung verschiedener Industriezweige in Hagen 1955 .....	136
Abbildung 71: Zn-, Cu- und Cr-Gehalt des Kerns H7 im Vergleich zum preisbereinigten Umsatz (Stand 1950) der Eisen- und Stahlindustrie in Hagen .....	138
Abbildung 72: Zusammenhang zwischen Zn- und Pb-Gehalt im Sediment und Roheisenproduktion der Hasper Hütte] .....	140
Abbildung 73: Ca-, P-, Mn- und S-Gehalt im Kern H7 im Vergleich mit Stahlproduktionsziffern für NRW .	142
Abbildung 74: Zn-, Cu-, Sn- und Cr-Eintrag in den Harkortsee und Umsatzzahlen der Gießereibetriebe in Hagen (seit 1966 mit Hohenlimburg) .....	143
Abbildung 75: Vergleich der Cd-, Ni- und Pb-Gehalte mit den preisbereinigten Umsatzzahlen (Stand 1950) der elektrotechnischen Industrie .....	145

Abbildung 76: Verteilung der Cd- und Ni-Gehalte im Kern H7 in den untersuchten Dekaden.....	145
Abbildung 77: Eintrag von S, TOC, As und Sb und deren Zusammenhang mit dem Verbrauch von Steinkohle.. .....	147
Abbildung 78: Vergleich des Pb-Gehaltes im Kern H7 und der Pb-Verkehrsemissionen zwischen 1945 und 1999 .....	148
Abbildung 79: Verlauf des Phosphoreinsatzes in Dünge- und Reinigungsmitteln in Deutschland (alte Länder) (links) und Veränderungen des Phosphorgehaltes im Sediment des Harkortsees (rechts) in Ab- hängigkeit von wirtschaftlichen und legislativen Faktoren .....	149
Abbildung 80: Entwicklung der Schwermetalleinleitungen der KA Vorhalle in den Harkortsee .....	150
Abbildung 81: Probennahmestellen der Sedimentuntersuchungen des LUA.....	151
Abbildung 82: Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen von Volme und Ennepe .....	152
Abbildung 83: Rückgang der Staubemissionen in NRW .....	154
Abbildung 84: Jahresemissionen für Staub, Pb und Zn verursacht durch die Hasper Hütte im Jahr 1965 ...	154
Abbildung 85: Zink-Bilanzierung für den Harkortsee für Mitte der 1960er und zu Beginn der 1980er Jahre ... .....	158
Abbildung 86: Vergleich der Schwermetallmittelwerte der einzelnen Dekaden für die Stauseen Echthausen, Urfsee und Harkortsee.....	161
Abbildung 87: Vergleich der durchschnittlichen Zn-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2.....	164
Abbildung 88: Vergleich der durchschnittlichen Ni-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2.....	165
Abbildung 89: Vergleich der durchschnittlichen Cd-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2.....	166
Abbildung 90: Vergleich der durchschnittlichen Cr-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2.....	167
Abbildung 91: Vergleich der durchschnittlichen As-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2.....	168
Abbildung 92: Vergleich der durchschnittlichen Pb-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2.....	168
Abbildung 93: Vergleich der durchschnittlichen Cu-Bindungsformverteilung in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2 .....	169
Abbildung 94: Verringerung der Pb-Einträge in die Stauseen Echthausen und Harkortsee durch Einführung bleifreien Benzins.....	173
Abbildung 95: Entwicklung der der Zn- (links) und Cd-Frachten (rechts) im Abwasser verschiedener Hagener Betriebe zwischen 1981 und 1991.....	175

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

a.a.R.T	allgemein anerkannte Regeln der Technik
AbfG	Abfallgesetz – später Kreislaufwirtschaftsgesetz
AbwAG	Abwasserabgabengesetz
AbwV	Abwasserverordnung
AbwVwV	Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift
AFA	Accumulatorenfabrik Aktiengesellschaft
AWWR	Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr
BAnz.	Bundesanzeiger
BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
BImSchV	Bundesimmissionschutzverordnung
BBodSchG	Bundesbodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundesbodenschutzverordnung
BfS	Bundesamt für Statistik
BGB	Bürgerliches Gesetzbuch
BGBI.	Bundesgesetzblatt
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BImSchG	Bundesimmissionschutzgesetz
BImSchV	Bundesimmissionschutzverordnung
BNatSchG	Bundesnaturschutzgesetz
BzR	Bezirksregierung
BzBG	Benzinbleigesetz
EPA	Environmental protection agency (amerikanische Umweltbehörde)
Fr.	Fraktion
GG	Grundgesetz
ICP-OES	Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry
KA	Kläranlage
KlärSchV	Klärschlammverordnung
KVR	Kommunalverband Ruhrgebiet
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LfS	Landesamt für Statistik des Landes NRW
LImSchG	Landesimmissionsschutzgesetz NRW
LÖBF	Landesanstalt für Ökologie, Bodenschutz und Forsten des Landes NRW
LÖLF	Landesanstalt für Ökologie, Landwirtschaft und Forsten des Landes NRW
LUA	Landesumweltamt des Landes NRW
MAGS	Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes NRW
MURL	Minister für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW
MVA	Müllverbrennungsanlage
NN	Normal Null
nov. / Nov.	novellierung, Novelle
n.n.	nicht nachweisbar
p.a.	zur Analyse
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PP	Polypropylen
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
m	molar
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SKE	Steinkohleneinheit
SRU	Der Rat der Sachverständigen für Umweltfragen der Bundesregierung

St.d.T.	Stand der Technik
StUA	Staatliches Umweltamt
TA	Technische Anleitung
TC	Total carbon
TensV	Tensidverordnung
TG	Trockengewicht
TOC	Total organic carbon
UBA	Umweltbundesamt
USGS	United States Geological Survey
VDI	Verein deutscher Ingenieure
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WRMG	Wasch- und Reinigungsmittelgesetz

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. Ing. Peter Neumann-Mahlkau möchte ich für die interessante Aufgabenstellung, die vielen fachlichen Anregungen und Hilfestellungen sowie die Bereitschaft jederzeit für Gespräche bereitzustehen, ganz besonders herzlich danken. Besonders seine menschliche Art, die auch die Familiengründung und Kindererziehung während der Zeit der Promotion möglich machte, ist im wissenschaftlichen Betrieb keine Selbstverständlichkeit und soll daher an dieser Stelle ganz besonders gewürdigt werden.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Schreiber möchte ich nicht nur für die Übernahme des Co-Referates ganz herzlich danken. Durch ihn hatte ich darüberhinaus die Möglichkeit, das Labor der Abteilung Geologie jederzeit zu nutzen. Viele fachliche Anregungen entstammen gemeinsamen Gesprächen, für die Herr Prof. Schreiber auch bei engem Terminplan immer Zeit fand. Für die sehr gute freundliche Zusammenarbeit möchte ich mich sehr herzlich bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Sandra Rosenbaum, ohne deren Rückhalt, ihre Unterstützung und Aufmunterung, die Übernahme von viel Erziehungs- und Betreuungsarbeit und nicht zuletzt ohne ihre Hilfe bei den Korrekturarbeiten wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Abteilung Geologie danke ich herzlich für die sehr gute und kollegiale Zusammenarbeit. Die Arbeit in der Abteilung hat mit allen Kolleginnen und Kollegen viel Spaß gemacht.

Ganz besonders sei aber Britta Christiaans, Uta Kraus, Karsten Leopold, Mark Schumann und Jens Wiegand für ihre intensive Unterstützung an dieser Stelle gedankt.

Die Arbeit entstand im Rahmen eines Forschungsprojektes der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) in Bonn. Ohne diese finanzielle Unterstützung wäre die Arbeit nicht durchführbar gewesen.

Frau Dr. Annete Regier und Frau Dr. Hella Rüßkamp sowie Herrn Dr. Lothar Schwark vom Geologischen Institut der Universität Köln danke ich herzlich für die Bereitstellung von Proben- und Datenmaterial.

Die Arbeit erforderte eine intensive Recherche bei vielen staatlichen und privaten Organisationen wie auch bei Privatpersonen. Ich möchte mich daher bei folgenden Personen ganz herzlich für Ihre Mühe und Gesprächsbereitschaft sowie die Bereitstellung von Daten oder Geräten bedanken:

Herrn Dipl.-Ing. Brämer, Herrn Dipl.-Ing. Rotter, Bezirksregierung Arnsberg- Abteilung Bergbau und Energie, Dortmund, Herrn Oberstleutnant Dipl.-Ing. Thomas Enke, deutscher militärischer Vertreter Truppenübungsplatz Vogelsang, Herrn Dr. Volker Hornburg, Geologischer Dienst NRW, Herrn Dr. Nusch und Herrn Dipl.-Ing. Heyse vom Ruhrverband Essen bzw. Hagen, Frau Dipl.-Ing. Beate Kahl und Herrn Ulf Junge, Staatliches Umweltamt Hagen, Herrn Michael Marton, Staatliches Umweltamt Lippstadt, Herrn Becker, Gelsenwasser AG, Wasserwerk Echthausen, Herrn Dr. Scheja, Umweltamt der Stadt Arnsberg, Herrn Michael Gosmann, Stadtarchiv der Stadt Arnsberg, Herrn Günter Skibowski, Feuerwehr Hagen (i.R.), Herrn Zentara und Herrn Fuchs, Landesamt für Statistik NRW, Herrn Dr. Klaus Vogt, Landesumweltamt Essen, Herrn Rudolf Wittig, Südwestfälische Industrie und Handelskammer Hagen, Herrn Dr. Mario Sommerhäuser und

Dr. Daniel Hering, Abteilung Hydrobiologie der Universität Duisburg-Essen, Herrn Prof. Dr. Kuttler, Institut für Ökologie, Abteilung Klimatologie, Universität Duisburg-Essen, Herrn Prof. Dr. Pfanz, Herrn Dr. Guido Aschan und Frau Dipl.-Umweltwiss. Christiane Wittmann, Abteilung angewandte Botanik der Universität Duisburg-Essen, Herrn Prof. Dr. Burghardt, Abteilung Bodenkunde der Universität Duisburg-Essen, Herrn M.A. Ralf Blank, Historisches Zentrum – Stadtarchiv der Stadt Hagen, Herrn Dipl.-Ing. Christoph Gerbersmann (MdR Stadt Hagen), Herrn Werner Beermann, Betriebsrat i.R. der VARTA AG, Herrn Antonius Warmeling, BUND Hagen, der Bezirksregierung Köln, der Industrie- und Handelskammer Aachen, den Archiven der Städte Schleiden und Kall, dem Kreisarchiv des Kreises Euskirchen sowie dem Staatlichen Umweltamt Aachen.

## Kurzfassung

Die Sedimente dreier Stauseen in Nordrhein-Westfalen wurden hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der Schwermetall- und Metalloideinträge untersucht. Untersuchungsobjekte waren zwei hochbelastete Ruhrstauseen (Harkortsee bei Hagen und Stausee Echthausen bei Arnsberg-Neheim), sowie ein gering belasteter See in der Nordeifel (Urtsee bei Schleiden). Es konnte mit Hilfe von Altersbestimmungsverfahren eine zeitlich hochauflösende Belastungschronologie für den Zeitraum von 1945 bis 1999 erstellt werden.

Die Sedimentproben wurden mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie auf die Verteilung der Haupt-, Neben- und Spurenelemente hin untersucht. Mit Hilfe eines achtsstufigen sequentiellen Extraktionsverfahrens wurden die Unterschiede der Metallbindungsformen und die Mobilität von Schwermetallen geogener und anthropogener Herkunft abgeschätzt.

Die höchsten Schadstoffeinträge in die drei Stauseen erfolgten, auf unterschiedlich hohem Niveau, in den 1960er und 1970er Jahre und gingen in der Folgezeit sehr stark zurück. Durch industriehistorische Recherchen ließen sich die Belastungsursachen lokalen Quellen zuordnen.

Es konnte für den Urtsee eine geringe Belastung durch Bergbauwässer (Pb, Cd) festgestellt werden. Die Stauseesedimente Echthausen wurden stark durch den Pb-Zn-Bergbau aus dem westfälischen Ramsbeck kontaminiert, während die Sedimente des Harkortsees hochgradig durch die Eisen- und Stahlindustrie (Cr, Cu, Zn, Ag, Sb, Sn, Ni und Pb) sowie durch eine Batteriefabrik (Cd, Pb, Ni) belastet worden sind. Die As-Einträge konnten im Harkortsee bis in die Mitte der 1960er Jahre der Kohleverbrennung zugeordnet werden. Mit Beginn der 1980er Jahre zählt der Verkehr zu den Hauptverursachern der Bleieinträge in die Sedimente der Stauseen Harkort und Echthausen.

Die Schadstoffzufuhr erfolgte dabei überwiegend über den Wasserweg, der Luftpfad trug mit einem maximalen Anteil von 2% (Harkortsee) nur wenig zur Belastung der Sedimente bei.

Die Ergebnisse der Extraktionsuntersuchungen bestätigten die erheblich höhere Mobilität und Umweltverfügbarkeit anthropogen eingetragener Schwermetalle. Mit der Reduktion anthropogener Einträge ging eine signifikante Veränderung zu stabileren Bindungsformen einher. Die in den Sedimenten hoch angereicherten Schadstoffe stellen keine akute sondern eine langfristige Umweltgefährdung dar, da sie bei Milieuveränderungen oder Ausbaggung außerordentlich stark mobilisiert werden können.

Ursachen für die starke Verringerung der Schwermetalleinträge in den 1960er und 1970er Jahren waren überwiegend wirtschafts-struktureller Natur. Infolge von Schließungen bzw. Umwandlungen von Produktionsstätten kam es zum Wegfall zahlreicher Emissionsquellen. Erst Ende der 1970er Jahre konnten Auswirkungen administrativer Umweltschutzmaßnahmen in den Sedimenten festgestellt werden. Gesetzliche Regelungen zur Schadstoffbegrenzung in Produkten (Waschmittel, Benzin) bzw. die Einführung von Umweltabgaben für Unternehmen (Abwasserabgabengesetz), führten innerhalb eines Jahres zu markanten Schadstoffveringerungen. Veränderungen der Wasserrahmengesetzgebung führten zwischen 5 und 7 Jahren zu signifikanten Schadstoffrückgängen.



# 1 Einleitung

Der Schutz der natürlichen Lebensgrundlagen des Menschen entwickelte sich seit Mitte der 1960er Jahre zu einem nationalen und internationalen gesellschaftspolitischen Thema. In der Nachkriegsentwicklung Deutschlands wurde in den Zeiten beinahe unbegrenzten Wachstums der 1950er Jahre deutlich, dass die Umweltmedien Luft, Boden und Wasser außerordentlich stark belastet wurden. In dieser Zeit stand der Wiederaufbau der Gesellschaft, der Industrie und der Infrastruktur im Vordergrund. Luft- und Wasserverschmutzung mit Stäuben, Säuren, Schwermetallen und organischen Schadstoffen nahmen stark zu und wurden Gegenstand naturwissenschaftlicher Forschungen [SPELSBERG 1984, WEY 1982, FÖRSTNER 1974, MÜLLER et al. 1963]. In den 1960er Jahren war die Umweltbelastung z.T. so hoch, dass erste vereinzelte Gegenmaßnahmen unternommen werden mussten. (Detergentiengesetz 1961 – Landesimmissionschutzgesetz NRW 1962). Erst zu Beginn der 1970er Jahre kann nach einem Politikwechsel in Deutschland von einer planvollen Umweltgesetzgebung gesprochen werden. Auf Bundesebene wurden neben dem ersten Umweltprogramm zentrale Gesetzeswerke und Durchführungsverordnungen zum Schutz des Wassers und der Luft geschaffen, die seitdem kontinuierlich weiterentwickelt wurden. Ziel der nationalen und internationalen Umweltpolitik ist heute eine Gesamtpolitik für eine nachhaltige Entwicklung im Rahmen der AGENDA 21<sup>1</sup> zu schaffen [v. WEIZSÄCKER 1992, DER RAT DER SACHVERSTÄNDIGEN FÜR UMWELTFRAGEN (SRU) 1994].

Für einen nachhaltigen Gewässerschutz und für Prognosen der zukünftigen Umweltentwicklungen ist es notwendig, sowohl den Status Quo der Belastung zu ermitteln, als auch die Prozesse aufzuklären, die zur jetzigen Situation geführt haben. Aus diesem Grunde kommt der Rekonstruktion der eingetragenen Schwermetallmengen und der Veränderungen in ihrem Bindungsverhalten eine wichtige Funktion zu. Die Variation und rezente Verringerung der Schadstoffeinträge lässt sich regional an geologischen Schadstoffarchiven ablesen – Sedimente stellen dabei als „Gedächtnis vergangener Gewässerverschmutzung“ [ZÜLLIG 1956] ein in den letzten Jahrzehnten oft genutztes Instrument zur Untersuchung der Entwicklung der Umweltbelastung dar [HIRNER et al. 2000]. Um zeitlich hochauflösende Untersuchungen zur Eintragungssituation durchführen zu können, sind Durchflusstauseen mit ihren hohen Sedimentationsraten und ungestörten Ablagerungsverhältnissen besonders geeignet.

Die so erhaltenen Belastungschronologien müssen in einem nachfolgenden Schritt mit umfassenden Daten über die industriellen und wirtschaftlichen Tätigkeiten im Einzugsgebiet des Probennahmestandortes verglichen werden. Dabei ergibt sich die Möglichkeit, Veränderungen in der wirtschaftlichen Entwicklung der Region, sei es durch Strukturwandel der industriellen Ballungsräumen, durch Einsatz verbesserter Produktionstechniken oder auch durch das Greifen einer fortentwickelten Umweltgesetzgebung, zu dokumentieren und zu bewerten. Die Frage, wie schnell Systeme auf legislative oder exekutive Massnahmen

---

<sup>1</sup> Aktionsprogramm der Vereinten Nationen zur umweltverträglichen und nachhaltigen Entwicklung als Ergebnis der UN-Konferenz über Umwelt und Entwicklung in Rio de Janeiro 1992 [v. WEIZSÄCKER 1992]

reagiert haben, ist in Deutschland bisher nur sehr begrenzt erforscht worden. Generell gilt, dass die Umweltgeschichte der Bundesrepublik Deutschland bzw. einzelner Regionen speziell nach 1945 in der Wissenschaft kaum behandelt wurde [BRÜGGEMANN 1999, GILHAUS 1995]. Dabei liegen die Vorteile einer intensiven Auseinandersetzung mit der Geschichte der Umwelt (und ihres Schutzes) auf der Hand. Wie alle historischen Fragen, ermöglicht die Frage nach Ursprung, Art, Erfolg und Misserfolg von Eingriffen eine genauere Bestimmung des derzeitigen Standpunktes [WEY 1990]. Erst der Vergleich mit der Vergangenheit ermöglicht, effiziente Maßnahmen von weniger effizienten zu unterscheiden.

Im Rahmen der hier vorgelegten Untersuchung wird eine solche, zeitlich hochauflösende, Chronologie von Schwermetallbelastungen in Stauseen erstellt. Untersuchungsobjekte sind Sedimentproben, die aus zwei hoch belasteten Ruhrstauseen und aus einem geringer belasteten Stausee in der Eifel stammen. Das Ruhrgebiet ist aufgrund seiner Industriegeschichte und den sich daraus ergebenden ausgeprägt wechselhaften Belastungssituationen als Untersuchungsgebiet prädestiniert. Im Rahmen der Untersuchung werden von Bohrkernproben verschiedene Sediment- und Schadstoffparameter bestimmt und mit Hilfe von Altersbestimmungsmethoden werden ihnen die entsprechenden Ablagerungsjahre zugeordnet. Mittels eines mehrstufigen sequentiellen Extraktionsverfahrens werden die Metallbindungsformen erfasst und so Hinweise auf das Mobilisierungsverhalten der Schwermetalle erhalten.

**Ziele der Arbeit sind:**

- 1. Veränderungen des Schwermetalleintrages seit 1945 aufzuzeigen**
- 2. einen Vergleich belasteter und unbelasteter Regionen Nordrhein-Westfalens vorzunehmen**
- 3. Eintragspfade und Belastungsursachen zu identifizieren**
- 4. anthropogene und geogene Einträge mit Hilfe der Metallbindungsformen zu differenzieren**
- 5. die Einflüsse administrativer Umweltschutzmaßnahmen darzustellen**
- 6. die Reaktionszeiten bis eine Veränderung im System erkennbar ist zu beziffern**

Parallel werden die gleichen Sedimente von dem Kooperationspartner des Projektes, der Arbeitsgruppe Leythäuser/Schwark der Universität Köln, auf organische Schadstoffe mit der gleichen Zielsetzung untersucht. Erste Ergebnisse liegen hier bereits vor [REGIER 2002, RÜBKAMP 2003].

## 2 Grundlagen

### 2.1 *Sedimente als Schadstoffarchive – Stand der Forschung*

In den Geowissenschaften haben geochemische Untersuchungen von Fließgewässersedimenten schon lange einen festen Platz. Unter anderem werden sie bereits seit langem bei der Auffindung und Erforschung von potenziellen Lagerstätten genutzt [HAWKES & WEBB 1962, HIRNER et al. 2000]. Schwermetallanreicherungen in Seesedimenten sind nicht nur das Ergebnis natürlicher Prozesse, sondern geben darüber hinaus noch Hinweise auf die anthropogene Aktivität im Einzugsgebiet.

Aufgrund von Adsorption und Diagenese reichern sich die umweltrelevanten Stoffe in den Sedimenten verstärkt an, sodass deren Bestimmung im Vergleich zur Analyse in der geringer belasteten Wasserphase sicherer erfolgen kann.

Die Untersuchung von Sedimenten stellt somit ein geeignetes Instrument für die Erforschung der vom Menschen beeinflussten Umweltprozesse dar. Dieses gilt nicht nur für Schwermetalle, sondern für alle Elemente des biologisch-geologischen Stoffkreislaufes.

Die umweltbezogene Sedimentforschung wurde um 1920 begründet, als Nipkow anhand von Sedimentkernen aus dem Zürichsee zeigen konnte, dass Gewässerablagerungen gleich den Jahresringen von Bäumen „ökologische Geschichtsbücher darstellen“ und Aussagen über die Entwicklung der wesentlichen Umweltparameter ablesbar werden [FÖRSTNER et al. 1999]. Ebenso stellte Züllig den „Dokumentationseffekt“ der abgelagerten Schadstoffanreicherungen in seinen Arbeiten heraus [ZÜLLIG 1956].

Die in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts zunehmende Belastung der Umwelt wurde, neben einer starken Beeinträchtigung der Luftgüte, besonders am Zustand der Flüsse und Seen deutlich. Erste umfassende sedimentologische und hydrochemische Untersuchungen wurden in den 1960er Jahren im DFG-Projekt „Bodensee“ u.a. von G. Müller durchgeführt [MÜLLER 1963]. Im Rahmen der Arbeit wurden auch Verschmutzungsparameter zur Beurteilung der Sedimentbelastung näher untersucht.

Mitte bis Ende der 1960er Jahre begannen in Deutschland die Untersuchungen zur Schwermetallbelastung in Flüssen zunächst am Rhein [HABERER 1968, HELLMANN 1970a, 1970b], später wurden von Müller und Förstner die großen deutschen Flüsse (Rhein, Elbe, Donau, Main u.a.) auf ihre Schwermetallfracht und die Sedimentbelastung hin untersucht [FÖRSTNER & MÜLLER 1974]. Sie stellten eine extrem hohe Belastung aller Flusssedimente mit toxikologisch problematischen Schwermetallen und Metalloiden fest.

In den USA und Japan wurden ebenfalls z.T. auch schon früher aufgrund der schlechten Umweltsituation bzw. nach schweren Schwermetallvergiftungen unter der Bevölkerung (Quecksilber in Minamata, Cd-Vergiftung in der Jintsu-Region) Gewässer und Sedimente verstärkt auf Schadstoffanreicherungen untersucht [TUREKIAN 1967, FÖRSTNER 1974].

In den nachfolgenden Jahren wurden zusätzlich organische Schadstoffe als Untersuchungsgegenstand mitberücksichtigt [FRANK et al. 1977, ALLAN et al. 1983].

Im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte wurde deutlich, dass mittels einer rückblickenden und datierenden Umweltforschung nicht nur die Entwicklungen in der Vergangenheit beschrieben werden kann, sondern darüber hinaus die Möglichkeit besteht, den Status Quo einzuordnen und sogar Prognosen über die zukünftigen Entwicklungen zu treffen.

Zur Untersuchung der Belastungsgeschichte und –chronologie hat es in den letzten 20 Jahren eine große Anzahl von Arbeiten mit unterschiedlichen Untersuchungsgegenständen gegeben. In Betracht kamen Sedimentationsräume mit möglichst hoher Ablagerungsrate und ungestörter Sedimentation, wie z. B. natürliche Seen [MONNA et al. 1999, MÜLLER 1997, BAUMGARTNER et al. 1984, IMBODEN et al. 1980, GROOT 1971], Stauseen [CALLENDER 2000, MÜLLER et al. 2000, NEUMANN-MAHLKAU & NIEHAUS 1984], Hafenbecken [KERSTEN et al. 1985], aber auch marine Gebiete (z.B. Nordsee, Ostsee) [BRACK & STEVENS 2001, LEIPE et al. 1995, ERLLENKEUSER et al. 1974].

Untersucht wurden die unterschiedlichsten Stoffgruppen und Schadstoffe, in der Regel allerdings ohne umfassende regionale Ursachenforschung.

Auf nationaler Ebene wurden umfangreiche Untersuchungen an Bergbaurestseen (Maltertalsperre) in den neuen Ländern [MÜLLER et al. 2000] und an Schwarzwaldseen [JÜTTNER et al. 1996, 1997] durchgeführt. Im ersten Fall konnte zwar eine hohe zeitliche Auflösung hinsichtlich des Schadstoffeintrages erzielt werden, die produktionshistorische Recherche war hingegen sehr unergiebig. Der Schadstoffeintrag in Sedimente der Schwarzwaldseen konnte naturgemäß zeitlich nur gering aufgelöst werden, da er über den Luftpfad erfolgte.

In NRW fehlen solche hochauflösenden Untersuchungen bis zu diesem Zeitpunkt vollständig.

In den USA existiert hingegen ein umfassendes Programm zur Erfassung der historischen, gegenwärtigen und zukünftigen Wasser- und Sedimentqualität in 60 Regionen des Landes (NAWQA – National Water Quality Assessment Programm des U.S. Department of Interior, das über den U.S. Geological Survey ausgeführt wird). Im Rahmen des Programms werden neben der Datenerhebung die Entwicklung und Einflussnahme natürlicher Faktoren, aber auch anthropogener Aktivität und Gesetzgebung auf die Sediment- und Wasserqualität nach normierten Standards untersucht [USGS 2002]. Ein vergleichbares Projekt existiert in der Bundesrepublik nicht.

## **2.2 Schwermetallmobilität und –bindungen in Sedimenten**

Schwermetalle und Metalloide werden sowohl über den Luft-, als auch über den Wasserpfad in die Umwelt eingetragen. Entsprechend ihrer Ausbreitung können für die Eintragswege diffuse und direkte, d.h. punktförmige, Quellen unterschieden werden. Für den Wasserpfad erfolgen diffuse Einträge als Oberflächenabschwemmungen von Böden (insbesondere von landwirtschaftlichen Flächen), Straßen und sonstigen versiegelten Flächen. Zu den

punktförmigen Belastungsquellen zählen u.a. direkte Einleitungen in flüssiger oder partikulärer Form ausgehend von Industriebetrieben und Kommunen oder Bergwerken. Schadstoffe aus Halden und Deponien werden über Sickerwässer eingetragen. Über den Luftpfad werden organische Schadstoffe und Schwermetalle als trockene und nasse Deposition ins Gewässersystem verbracht [FÖRSTNER et al. 1999]. Auch die natürlich vorkommenden Schwermetalle gelangen auf diese Weise in Fließgewässer.

Die in Gewässer eingetragenen Schadstoffe werden in den ökosystemaren Kreisläufen integriert und transformiert (s. Abbildung 1).

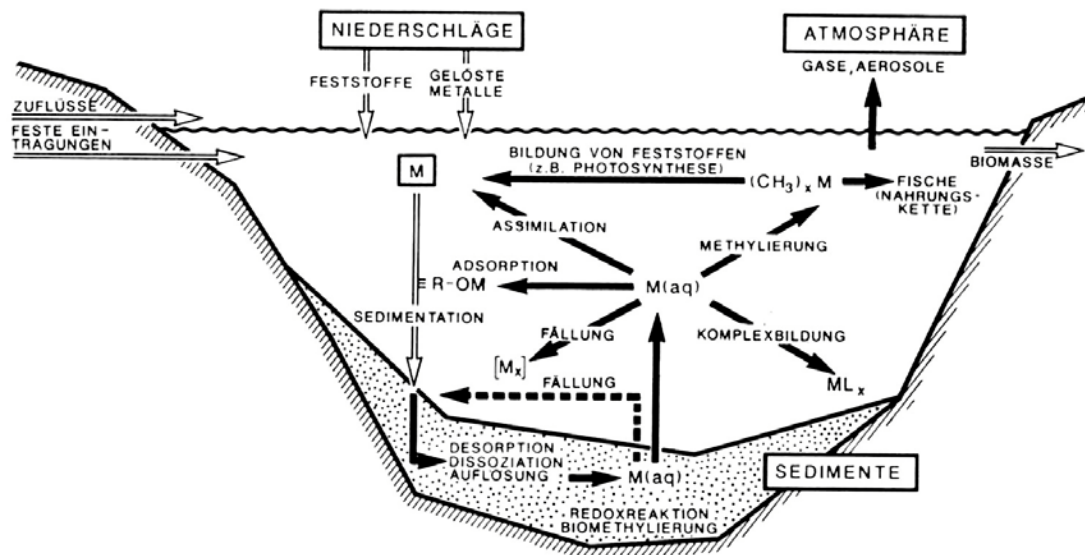


Abbildung 1: Kreisläufe und Transformationen der Metalle in Gewässer [KUMMERT & STUMM 1989]

Infolge der schlechten Löslichkeit und der zumeist guten Adsorptionsfähigkeit wird der überwiegende Teil der Schadstoffe an Schwebstoffe (Tonminerale, organische Substanz, Fe- und Manganoxide und -hydroxide) angelagert oder gefällt und im Gewässerbett als Sediment abgelagert [SIGG 1985]. Ein geringerer Teil wird durch Flora und Fauna inkorporiert und später dem Sediment als Biomasse zugeführt bzw. bleibt infolge von Komplexbildung in Lösung [KUMMERT & STUMM 1989]. Bei ausreichender Fixierung der Kontaminanten an der Partikeloberfläche und anhaltender Ablagerungstendenz wirken Sedimente als Schadstoffsinken für die Wasserphase. Gegenüber der Wasserphase findet eine signifikante Anreicherung statt. Die Schadstoffe können jedoch durch Veränderung der Milieufaktoren (pH, E<sub>h</sub>, Zunahme der Fließgeschwindigkeit) ebenso rasch wieder remobilisiert werden [CALMANO 2001].

In der nachfolgenden Tabelle sind die pH-Werte dargestellt, bei deren Unterschreitung mit einer verstärkten Mobilisierung von Schwermetallen oder Metalloiden zu rechnen ist. Besonders leicht sind demnach Cd, Zn und Ni mobilisierbar.

Tabelle 1: Grenz-pH-Werte für die Mobilisierung einiger Schwermetalle [SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992].

Element	Cd	Zn	Ni	Cu	As	Cr	Fe (III)	Pb
Grenz-pH	6,5	6–5,5	5,5	4,5	4,5 - 4	4,5 – 4	3,5	4

Im zumeist suboxischen oder sogar anoxischen Milieu des Seebodens beeinflusst das Redoxpotenzial in ebenso großem Maße die Löslichkeit des vorhandenen Schwermetallpools [DAVISON et al. 1991; GARBE-SCHÖNEBERGER 1997]. Bedingt durch mikrobielle Abbauprozesse von organischen Substanzen sinkt das Redoxpotenzial ab und führt zu einer Rücklösung und Anreicherung der Metalle während der Frühdiagenese. Unter reduzierenden Bedingungen können Schwermetalle zum einen direkt aufgrund der höheren Löslichkeit der reduzierten Spezies freigesetzt werden, zum anderen aber auch durch Auflösung der als Adsorber fungierenden Eisen- und Manganoxide (siehe Abbildung 2). Dabei werden bei sinkendem Redoxpotenzial zuerst Manganoxide und anschließend Eisenoxide gelöst. Neben Mn und Fe werden auch die Elemente C, S, Hg, Cu, Mo, As, Cr und Pb leicht reduziert [ALLOWAY 1999].

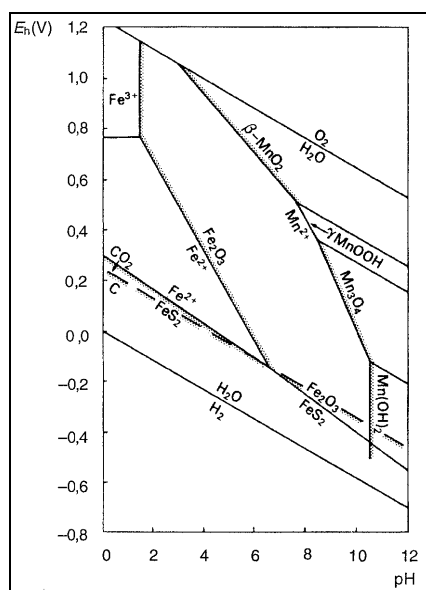


Abbildung 2: Stabilitätsbereiche von Eisen und Manganoxiden, Pyrit und  $C_{org}$  im  $E_h$ -pH-Diagramm [ALLOWAY 1999]

Aufgrund der hohen Sulfidkonzentrationen in den anoxischen Seesedimenten werden diese gelösten Substanzen allerdings wieder als Sulfide ausgefällt und im Sediment fixiert [GARBE-SCHÖNEBERGER 1997]. Gleichzeitig sind insbesondere Cu und Pb in hohem Maße an die organische Fraktion gebunden, welche im anoxischen Milieu des Seebodens kaum umgesetzt wird, sodass auch für diese Schadstoffe, unter der Voraussetzung, dass die Fließgeschwindigkeit konstant bleibt, mit keiner vermehrten Freisetzung zu rechnen ist.

Aus diesem Grunde sind insbesondere Stauseesedimente als Schadstoffarchive für die in den letzten Jahrzehnten erfolgten Einträge gut geeignet [IMBODEN et al. 1980].

Zur Abschätzung der Mobilität und Freisetzung der zumeist toxischen Schwermetalle unter sich wandelnden Umweltbedingungen sind Kenntnisse über die jeweilige Bindungsform der Schwermetalle unerlässlich. Da anthropogen eingetragene Schwermetalle mobiler sind als jene geogener Herkunft, lassen sich Abschätzungen über den Grad der anthropogen verursachten Belastung treffen [HINDEL & FLEIGE 1991].

Man unterscheidet folgende Bindungsformen [GIBBS 1973, FÖRSTNER 1974]:

1. **Bindung durch Kationenaustausch und adsorptive Bindung** an Oberflächen feinkörniger Partikel (Tonminerale, Eisen- und Manganoxiden- und -hydroxiden, organische Substanzen)
2. **Bindung als Ko-precipitat in Eisen- und Manganoxiden bzw. -hydroxiden.**  
Derartige Verbindungen entstehen im Laufe der Verwitterung beim Zusammentreffen von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ -haltigen Lösungen mit Sauerstoff. Häufig werden Mineralüberzüge (coatings) gebildet.
3. **Organische Bindung**
4. **Mineralische Bindung**  
Das Metall ist als Haupt- oder Nebenbestandteil in Mineralien inkorporiert. Hier findet man am häufigsten oxidische und sulfidische Bindungen, aber auch carbonatische, sulfatische und silikatische Bindungen.

### 2.2.1 Ermittlungen der Bindungsformen und der Bioverfügbarkeit von Schwermetallen

Für eine Beurteilung der ökologischen Relevanz von Schwermetallanreicherungen in Böden und Sedimenten ist die Erfassung der Schwermetallbindungsformen erforderlich. Seit den 1960er Jahren wurden sowohl im Bereich der Bodenkunde als auch auf dem Gebiet der Sedimentpetrographie Elutionsverfahren entwickelt, die, inzwischen weiterentwickelt, in der Umweltbewertung eingesetzt werden [FÖRSTNER 1983, WIPPERMANN et al. 1997].

Man unterscheidet hierbei Einzel- und sequentielle Extraktionsmethoden. In den letzten Jahren haben sich im Bereich der Umweltbewertung die sequentiellen Verfahren durchgesetzt [WIPPERMANN et al. 1997].

Dabei werden die Proben nacheinander (sequentiell) mit verschiedenen Elutionsmitteln so behandelt, dass im Ergebnis die Bindungsformen der enthaltenen Metalle ermittelt werden können. Die Elutionen werden dabei mit jeweils phasenspezifischen Lösungen und mit ansteigender Elutionstärke durchgeführt [WIPPERMANN et al. 1997].

Als grundlegende Arbeiten haben sich dabei das Extraktionsverfahren nach TESSIER et al. (1979) und das modifizierte Verfahren nach FÖRSTNER & CALMANO (1982) erwiesen. Weitere bekannte Verfahren wurden von SPOSITO (1982), SHUMAN & HARGROVE (1985)

sowie von ZEIEN & BRÜMMER (1989) veröffentlicht. Insgesamt existiert inzwischen eine große Vielfalt diverser Extraktionsverfahren, welche sich im Wesentlichen in der Anzahl und der Reihenfolge der Elutionsschritte, der Art der Extraktionsmittel, der Extraktionsdauer sowie dem Feststoff-Lösungsmittelverhältnis unterscheiden.

Der Vorteil der sequentiellen Extraktion besteht darin, einen Überblick über die Bindungsstärke und -form der Schwermetalle zu erhalten. Durch den Vergleich verschiedener Standorte mit Hilfe dieses Verfahrens werden umweltrelevante Auswirkungen von potenziellen Systemveränderungen abschätzbar [HIRNER 1991]. Zu berücksichtigen ist hierbei allerdings, dass die Elutionslösungen nicht hoch selektiv nur die an eine Phase gebundenen Metalle freisetzen. Aufgrund der Komplexität der Bindungsformen und der Eigenschaften der relevanten Elemente und Moleküle erscheint dies auch als nicht realisierbar. Insgesamt gibt das Verfahren aber einen guten Überblick über die Bindungsarten.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde das sechsstufige Verfahren nach ZEIEN & BRÜMMER (1989) ausgewählt und durch einen siebten Extraktionsschritt, in Anlehnung an DÖLLING (1995) und SCHMID (2001) bzw. CALMANO & FÖRSTNER (1982) ergänzt (s. Tabelle 2). Das Verfahren gibt in den ersten beiden Extraktionsschritten Hinweise bezüglich der Mobilität, in den weiteren werden die diversen Bindungsformen erfasst.

Gegenüber anderen zeichnet sich das verwendete Verfahren durch folgende positive Eigenschaften aus:

1. Die Verwendung von Ammoniumsalzen verursacht geringere Probleme bei der Bestimmung der Extraktionslösungen mittels ICP-OES.
2. Die in der Extraktionsfolge zunehmende Azidität der Extraktionslösungen führt zu einer Erfassung der stärker gebundenen Schwermetalle.
3. Mit dem Verfahren ist eine bessere Unterscheidung zwischen der organisch und der sulfidisch gebundenen Fraktion möglich [ZEIEN & BRÜMMER 1989, DÖLLING 1995].



Tabelle 2: Darstellung des verwendeten sequentiellen Extraktionsverfahrens (nach ZEIEN & BRÜMMER 1989, modifiziert nach DÖLLING 1995)

Fraktion	Fraktionsbezeichnung und Bindungsform	Extraktionsmittel
<b>I</b>	<b>Mobile Fraktion</b> Wasserlösliche und austauschbare (unspezifisch adsorbierte) Schwermetalle sowie leicht lösliche organische Komplexe	1m NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
<b>II</b>	<b>Leicht nachlieferbare Fraktion</b> Spezifisch adsorbierte, oberflächennah okkludierte und an CaCO <sub>3</sub> gebundene Formen sowie metallorganische Komplexe geringer Bindungsstärke	1m NH <sub>4</sub> ac (pH 6)
<b>III</b>	<b>An Mn-Oxide gebundene Fraktion</b>	0,1m NH <sub>2</sub> OH-HCl + 1m NH <sub>4</sub> ac (pH 6)
<b>IV</b>	<b>Organisch gebundene Fraktion</b> auch carbonatisch gebundene Spezies	0,025m NH <sub>4</sub> -EDTA (pH 4,6)
<b>V</b>	<b>An schlecht kristallisierte Fe-Oxide gebundene Fraktion<sup>2</sup></b>	0,2 m NH <sub>4</sub> oxalat (pH 3,25)
<b>VI</b>	<b>An gut kristallisierte Fe-Oxide gebundene Fraktion</b>	0,1m Ascorbinsäure in 0,2m NH <sub>4</sub> oxalat (pH 3,25)
<b>VII</b>	<b>An Sulfide und schwer lösliche organische Substanzen gebundene Fraktion</b>	30%ige H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1m NH <sub>4</sub> ac (pH 2)

Die Stabilität der erfassten Bindungen steigt von der ersten bis zur siebten Fraktion an. Mit der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion werden die Elemente des „reaktiven“ Schwermetallvorrates erfasst. Hierbei handelt es sich um die unmittelbar ökologisch wirksamen (Fraktion 1) und die durch geringe Milieuveränderungen in kurzer Zeit nachlieferbaren (Fraktion 2) Schwermetalle. Diese beiden Fraktionen sind von Bedeutung für eine Abschätzung und Bewertung des mobilen Schwermetallanteils in Böden und daher von besonderer ökologischer Relevanz [ZEIEN 1995]. Die Bindungen an Manganoxide und an die organische Fraktion können ebenfalls bei geringen Veränderungen des Redoxpotenzials und des pH-Wertes Schwermetalle in die Boden- bzw. Sedimentlösung nachliefern und gehören damit zum potenziell mobilisierbaren Schwermetallvorrat [ZEIEN & BRÜMMER 1989]. Die Bindungen an amorphe und gut kristallisierte Eisenoxide sowie an Sulfide sind erheblich stabiler, sodass die an sie gebundenen Schwermetalle nur bei pH-Werten im stark sauren Bereich oder unter reduzierenden Bedingungen mobilisierbar sind [SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992].

Im Rahmen der Diskussion ist zu beachten, dass das verwendete Verfahren von ZEIEN & BRÜMMER für carbonatarme, oxidische Böden entwickelt wurde. Es konnte jedoch in verschiedenen Arbeiten von DÖLLING (1995), SCHMID (2001) und MERTENS (2000) gezeigt werden, dass es mit gutem Erfolg auch auf andere geologische Matrices angewendet werden kann.

<sup>2</sup> Hierzu zählen sowohl schlecht kristallisierte Oxide, wie auch Oxihydrate und Hydroxide, die im Folgenden unter dieser Gruppe zusammengefasst werden.

Generell stellt sich das Problem, dass die meisten dieser Verfahren für Untersuchungen von Sedimenten aus reduziertem Milieu nur sehr bedingt geeignet sind. Derzeit existieren nur sehr wenige Verfahren, die dieser besonderen Fragestellung Rechnung tragen [VAN RYSSEN et al. 1999, WALLMANN et al. 1993, CREMER 1986]. Diese Untersuchungen sind zudem technisch sehr aufwändig, da die Probenmaterialien sofort gefroren und die Extraktionen unter Schutzgasatmosphäre vorgenommen werden müssen. Wenn die Sedimente hingegen wieder unter oxidierende Bedingungen geraten, wie es bei der Ausbaggerung und Deponierung hochkontaminierter Seesedimente geschieht, leisten die Verfahren zur Abschätzung des von ihnen ausgehenden Gefahrenpotenzials sehr gute Dienste.

Vergleichende Untersuchungen zeigen allerdings, dass mehrstufige Extraktionsverfahren nur eine grobe Differenzierung von Elementgehalten des Probenmaterials erlauben [WIPPERMANN et al. 1997, ZEIN 1995, LOPEZ-SANCHEZ et al. 1993]. Aufgrund der Vielzahl existierender Verfahren und Vorschriften und dem Fehlen verfügbarer Standardreferenzmaterialien ist ein Vergleich kaum möglich. "Eine Harmonisierung der Verfahren [...] in diesem (Arbeits-) Feld, ist deshalb von hoher Priorität" [URE 1996].

## **2.3 Methoden der Altersbestimmung von Sedimenten**

Wesentliche Voraussetzung für die Verwendung von Sedimenten als Schadstoffarchive ist die korrekte Bestimmung des Ablagerungszeitpunktes und des Ablagerungsortes. Die Altersbestimmung rezenter Sedimente kann dabei auf zwei prinzipiellen Wegen erfolgen. Zum einen besteht die Möglichkeit über sogenannte Markerhorizonte einem Sedimentabschnitt ein bestimmtes „bekanntes“ Jahr zuzuordnen. Es muss sich dabei um ein regionales oder überregionales Ereignis handeln in dessen Verlauf ein messbarer Parameter verstärkt oder abgeschwächt ins Sediment eingetragen wurde. Zum anderen kann auch durch Bestimmung der Aktivität radioaktiver Nuklide mit bekannter Halbwertszeit eine Altersbestimmung erfolgen.

Im Ruhreinzugsgebiet stellt die sogenannte Möhnelage einen solchen Markerhorizont dar. Die Bombardierung der Möhnetalsperre am 14.05.1943 führte zu einer mehrere Meter hohen Flutwelle, die sich durch das Ruhrtal bewegte und zu einer grobklastischen charakteristischen Ablagerung im Baldeneysee führte [NEUMANN-MAHLKAU & NIEHAUS 1984]. Auch der Hengsteysee musste aufgrund der hohen Sedimentation nach der Möhnekatastrophe bereits 1954 ausgebaggert werden, um eine Verlandung des damals 26 Jahre alten Sees zu verhindern [IMHOFF 1990, BEZIRKSREGIERUNG ARNSBERG 1998].

Weitere Datierungsmöglichkeiten bestehen durch die Korrelation der Kohlenstoffeinträge in Durchflusstauseen mit der Pegelhöhe der jeweiligen Talsperre. Zeiten mit sehr niedrigen Wasserständen wegen außerordentlicher Trockenjahre oder wegen Sanierung von Staumauern lassen sich durch einen geringeren Gehalt an Gesamtkohlenstoff (TC) bzw. organischem Kohlenstoff (TOC) im Sediment erkennen.

### 2.3.1 Radiometrische Datierungsmöglichkeiten

Zur radiometrischen Bestimmung von Ablagerungszeitpunkten werden in der Sedimentologie hauptsächlich die Radioisotope  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{210}\text{Pb}$  verwendet.

Das Isotop  $^{137}\text{Cs}$  hat als künstliches Radionuklid ( $\tau = 30,3 \text{ a}$ ) keine natürlichen Quellen und wird bei oberirdischen Kernwaffentests sowie bei Reaktorstörfällen in die Atmosphäre freigesetzt. Der radioaktive Fallout der Atombomben-Testversuche wurde weltweit verbreitet und ist überall in Sedimenten zu finden.

Es können folgenden Jahre datiert werden:

**1951:** Beginn der oberirdischen Atombombentests

**1958:** Maximum der Testserie

**1963:** Inkrafttreten des Atombombenteststoppvertrages zwischen der UdSSR, den USA und Großbritannien [KLÖS & SCHOCH 1993a]

Das Abbild im Sediment ist aufgrund der Transferzeit in der Stratosphäre jeweils um ein Jahr verschoben [KLÖS & SCHOCH 1993a, BRACK & STEVENS 2001].

**1984:** Reaktorunfall von Tschernobyl

Bedingt durch den Oberflächenabfluss des emittierten radioaktiven Materials und der noch jahrelang nachfolgenden Auswaschungen von  $^{137}\text{Cs}$  ist der Peak im Sediment gewöhnlich verbreitert [KLÖS & SCHOCH 1993a].

Für eine präzisere Altersbestimmung kommt  $^{210}\text{Pb}$  als Element der  $^{238}\text{U}$ -Zerfallsreihe in Betracht. Zu den Tochternukliden des  $^{238}\text{U}$  gehört das radioaktive Edelgas  $^{222}\text{Rn}$ , das aus dem Boden in die Atmosphäre austritt und dort über kurzlebige Zwischenstufen zu  $^{210}\text{Pb}$  zerfällt. Dieses lagert sich an Aerosol- und Staubpartikel an und wird mit diesen auf dem Boden oder auf Wasserflächen deponiert. An der Sedimentoberfläche wird es von weiteren Sedimentschichten überdeckt. Die Aktivität nimmt mit der Halbwertszeit von 22,3 Jahren ab. Bei Kenntnis der durchschnittlichen Depositionsrate des  $^{210}\text{Pb}$  für den Probennahmeort kann unter Berücksichtigung der Halbwertszeit, sowie des zusätzlich aus  $^{226}\text{Ra}$  im Sediment entstandenen  $^{210}\text{Pb}$ , auf das Ablagerungsjahr des Isotops geschlossen werden. Ausführliche Darstellungen zu dieser Methode finden sich bei WECKWERTH 2002 sowie KLÖS & SCHOCH 1993b.

Die Methode ist auf Probenmaterial mit einem Alter von ca. 50 Jahren anwendbar. Bei umgeschichteten oder stark organisch belasteten Proben ist eine sicherere Altersbestimmung problematisch.

## 2.4 Eintragsquellen für Schwermetalle

Die hohen Emissionsraten für Schwermetalle und toxikologisch relevante Spurenelemente zeigen, wie stark die Stoffkreisläufe vom Menschen geprägt sind. Für eine Reihe von Elementen überwiegt der prozentuale Anteil der anthropogenen Quellen an der Gesamtemission eindeutig: As (71%), Cd (88%), Cr (77%), Cu (65%), Ni (68%), Pb (95%) und Zn (74%) [PACYNÄ 1986, PACYNÄ & NRIAGU 1988]. Andere Elemente stammen wie Mn oder Se überwiegend aus geogenen Quellen. Die anthropogenen Eintragsquellen sind in einer hoch industrialisierten Gesellschaft außerordentlich vielfältig und wurden ausführlich von verschiedenen Autoren beschrieben [HIRNER et al. 2000, ALLOWAY 1999, PACYNÄ & NRIAGU 1988]. Im Rahmen der Arbeit soll daher auf eine Beschreibung der Einzelquellen an dieser Stelle verzichtet werden. Die wichtigsten Quellen und Prozesse sowie signifikante Trends sind in der nachfolgenden Tabelle zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3: Eintragsquellen für Schwermetalle [HIRNER et al. 2000, ALLOWAY 1999, RÜFFER & ROSEWINKEL 1991]

Prozess / Industriezweig	Elemente	Trend
<b>Energieerzeugung</b>		
Kohleverbrennung	As, Pb, Zn, Cu, Cr, Ni	Seit 1960er Jahre rückläufig
Leichtes Heizöl	S	Seit 1960er Jahre ansteigend
Schweres Heizöl	V, Ni, S	Seit 1960er Jahre ansteigend
<b>Verkehr</b>		
Kraftstoff	Pb (Kraftstoffadditiv), Br, Cl	Seit 1985 stark rückläufig
Reifenabrieb	Zn, Cd, S	Seit 1980er Jahre ansteigend
Bremsabrieb	Sb, Cu, Mo, Pb, C	Seit 1980er Jahre ansteigend
<b>Müllverbrennung</b>	Cd, Sb, Ag, Bi, Sn, Pb, Mo	
<b>Eisen- und Stahlindustrie</b>		
Roheisenproduktion	Pb, Zn, Cd, Cr, Bi, Mo	
Stahlproduktion	Fe, Mn, P, S	
Ferrochromproduktion	Cr, Fe	
Gießereien	Zn, Pb, Fe, Mn	
Beizereien	Cr, Fe, Zn, Cu, Ni, P, S, Sn	
Walzwerke	Fe, Cr, Zn, Cu	
<b>Galvanik</b>	Cr, Zn, Cu, Ag, Ni, Sn	
<b>Pb-Zn-Erzbergbau und Buntmetallverhüttung</b>	Pb, Zn, Cd, As, Cu, Ba, Sb, Ag, Sn, Ni, Tl	
<b>Batterieherstellung</b>	Pb, Ni, Cd, Hg, Zn	
<b>Zementherstellung</b>	Tl	
<b>Photochemische Industrie</b>	Ag, Br, Cl, Cr, Fe,	
<b>Druckerei</b>	Pb, Zn, Cu, Cr, Cd	
<b>Landwirtschaft-Düngung</b>	P, Cd, Cu	
<b>Waschmittel</b>	P	Seit 1981 rückläufig

## **2.5 Entwicklung der Umweltgesetzgebung seit 1945**

Gesetzliche Regelungen im Rahmen der Gewerbeaufsicht und Gewässer Reinhaltung haben in Deutschland eine Tradition, die ins vorletzte Jahrhundert zurückreicht [JÄNICKE 1999, WEY 1982]. In den Zeiten bis zur Gründung der Länder und der Bundesrepublik sowie in deren Anfangsjahren bestanden die Gesetze und Verordnungen der Weimarer Republik und des Deutschen Reiches fort. Durch eine allgemeine Verschlechterung der Umweltsituation in den 1950er und 1960er Jahren wurden die Folgen der Luft- und Fließgewässerverschmutzung deutlich und die Politik zum Handeln gezwungen [SPELSBERG 1988]. Von einer planvollen Umweltgesetzgebung kann in der Bundesrepublik Deutschland erst mit Beginn der 1970er Jahre gesprochen werden. Erst nach dem ersten Umweltprogramm der Bundesregierung 1971 mit der Festschreibung von konkreten Zielen (Gewässergüte II, Verbesserung der Luftgüte, Ausbau von Kläranlagen) wurden wesentliche grundlegende Gesetze und Durchführungsverordnungen zum Schutz der Umwelt verabschiedet (BImSchG, Verordnungen zum BImSchG, BNatSchG, AbfG, AbwAG, Novellierung WHG).

Im Folgenden soll knapp auf die Entwicklung von legislativen und ordnungsbehördlichen Verordnungen für die Bereiche Wasser und Luft eingegangen werden, da diese als Eintragswege für die betrachteten Seen relevant sind.

### **2.5.1 Umweltgesetzgebung Wasser**

Gewässer unterliegen seit jeher unterschiedlichen Nutzungsansprüchen, welche bereits im Deutschen Kaiserreich und der Weimarer Republik in Gesetzeswerken geregelt wurden [GILHAUS 1995]. Nach dem Zweiten Weltkrieg, der Gründung des Landes NRW und der Bundesrepublik, galt für das Land zunächst weiterhin das preußische Wassergesetz von 1913. Im Jahr 1957 machte der Bundestag von seiner Rahmengesetzgebungskompetenz für die Wasserwirtschaft Gebrauch und verabschiedete mit dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG) das bis heute zentrale Gesetzeswerk für das Umweltmedium Wasser. Mit dem Gesetz werden u.a. die Erlaubnis und Genehmigung von Gewässerbenutzungen geregelt, wozu Wasserentnahmen und auch Einleitungen zählen. Eine Konkretisierung erfahren die Bestimmungen des WHG durch die untergeordneten Landeswassergesetze (LWG) und Verordnungen der Länder und Kommunen (Indirekteinleiterverordnungen, kommunale Abwassersatzungen).

Den in den 1950er Jahren deutlich gewordenen Beeinträchtigungen der Gewässer durch Waschmittel wurde durch das Wasch- und Reinigungsmittelgesetz (WRG) begegnet. Das Gesetz wurde 1975 novelliert und mit der Tensid- und Phosphathöchstmengenverordnung die Schadstoffe in den Produkten in zwei Reduktionsschritten (1981 und 1984) geregelt. Für die Entwicklung des Gewässerschutzes war das Jahr 1976 von grundlegender Bedeutung. Mit der 4. Novelle des WHG wurden zum ersten Mal Mindestanforderungen für Direkteinleiter eingeführt, die ihre Ausführung in den Abwasserverwaltungsvorschriften fanden. In Verbindung mit dem Abwasserabgabengesetz, welches 1976 erlassen wurde und 1981 in Kraft trat, war ein Instrumentarium geschaffen, welches gut geeignet war die Schadstoffmengen in den Einleitungen zu reduzieren. Die Abwasserabgabe stellt dabei die

einzig bundesweit erhobene Umweltabgabe mit Lenkungsfunktion dar. Durch sie wird das Verursacherprinzip in der Praxis zur Anwendung gebracht [RECHENBERG 1999]. Die Umsetzung der Abwasserverwaltungsvorschriften nach der 4. Novelle des WHG führte bundesweit zu einem einheitlichen wasserrechtlichen Vollzug und brachte sichtbare Erfolge bei der Verringerung der Gewässerbelastung [VELWISCH 1997].

Mit der 5. Novelle des WHG 1986 wurden die Anforderungen an das Einleiten von Abwässern mit gefährlichen Stoffen weiter verschärft und auf Indirekteinleiter ausgedehnt. Die Ausführungsbestimmungen werden über Verordnungen der Länder geregelt und über kommunale Indirekteinleiterverordnungen weiter konkretisiert. Die damit verbundenen Änderungen der Abwasserverwaltungsvorschriften führten ebenfalls zu einem Modernisierungsschub beim Kläranlagenbau. Besonders beim Aufbau von Phosphoreliminierungsmaßnahmen. Gleichzeitig wurde 1986 die Abwasserabgabe auf die Parameter Phosphor und Stickstoff ausgeweitet, was zu einem weiteren Rückgang der Schadstoffe führte. 1996 wurde schließlich eine vereinheitlichte bundesweite Rahmenabwasserverwaltungsvorschrift mit Grenzwerten für Indirekteinleitungen erlassen, welches zu einer weiteren Reduktion der Belastung der Kläranlagen und der Gewässer führte.

### **2.5.2 Umweltgesetzgebung zur Luftreinhaltung**

Die Verschlechterung der Luftgüte nahm in den 1950er Jahren rasant zu. Die zunehmende Luftverschmutzung führte zu „unerträglichen Zuständen“ für die Bevölkerung der Ballungsgebiete [SPELSBERG 1988]. Nach der Smogkatastrophe von London in 1952 wurden auch in Deutschland erste gesetzliche Maßnahmen mit der Veränderung der Gewerbeordnung und des BGB 1959 zu 1960 in Kraft gesetzt. In Nordrhein-Westfalen wurde seit 1960 ein Programm zur Luftreinhaltung konzipiert und erste Verbesserungen bei großen Staubemittenten im Ruhrgebiet erzielt (Thomaskonverter, Erzsinteranlagen Gießereien etc.). Die Novellierung der TA Luft 1965 brachte erste Erfolge. Die Verbesserung der Luftqualität wurde im Wahlkampf 1969 zum politischen Schlagwort: „blauer Himmel über der Ruhr“ [BRANDT 1990]

Als wichtigste Maßnahme wurde nach dem Umweltprogramm der Bundesregierung im Jahr 1974 das zentrale Gesetzeswerk für die Luftreinhaltung mit dem Bundesimmissionschutzgesetz und seinen Durchführungsverordnungen geschaffen. Mit der Kleinf Feuerungsanlagenverordnung, sowie der Beschränkung des Schwefelgehalts von Kraftstoffen (Heizöl, Diesel) wurden 1974 die ersten Maßnahmen umgesetzt. Im Ruhrgebiet wurden auf Grundlage des BImSchG Luftreinhaltepläne zur Staub- und Schadstoffsenkung verabschiedet. Mit der gleichzeitig verringerten Nutzung der Steinkohle als Primärenergieträger gingen ebenfalls die Belastungen mit Stäuben und Schwermetallen zurück [WEY 1982].

Der Bleigehalt im Benzin wurde über ein spezielles Benzinbleigesetz 1971 auf 0,6 g/l reduziert. Ein weiterer Schritt folgte 1975 sowie 1984 mit der Einführung des „bleifreien Benzins“. Bleifreier Kraftstoff enthält maximal 0,013 g Pb /l. 1988 wurde verbleiteter Kraftstoff verboten.

Während in den 1960er und 1970er Jahren der Schwerpunkt der Maßnahmen auf der Entstaubung lagen, wurde mit der Diskussion um das Auftreten der neuartigen Waldschäden zu Beginn der 1980er Jahre der neue Schwerpunkt auf  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Minderungen gelegt. Die Verabschiedung der Großfeuerungsanlagenverordnung wie die Verschärfung der TA Luft 1986 hatten auch Auswirkungen auf die Emission der Schwermetalle und Metalloide.

## 2.6 Untersuchungsgebiete

Im Rahmen der Arbeit wurden drei Stauseen aus unbelasteten und hoch belasteten Regionen beprobt und die Sedimente miteinander verglichen. Um den Zielen dieser Untersuchung (s. Kapitel 1) gerecht zu werden, wurden durch das geologische Institut der Universität Köln drei Stauseen ausgewählt, die nachfolgenden Kriterien genügten:

- Die Talsperren mussten alt genug sein, um einen Sedimentationszeitraum von mindestens 50 Jahren zu gewährleisten.
- Die Sedimentation musste ununterbrochen erfolgt sein. Seen, die bereits ausgebaggert (Baldeneysee, Hengsteysee an der Ruhr) oder längere Zeit abgelassen worden waren, kamen nicht in Betracht.
- Es musste eine hohe Sedimentationsrate gewährleistet sein. Talsperren mit großen Vorsperren wurden somit ausgeklammert.

Die genannten Kriterien wurden von den beiden belasteten Ruhrstauseen Echthausen und Harkortsee sowie dem unbelasteten Urftsee in der Nordeifel erfüllt.

Insgesamt bilden die drei Stauseen ein West-Ost-Transekt (s. Abbildung 3).

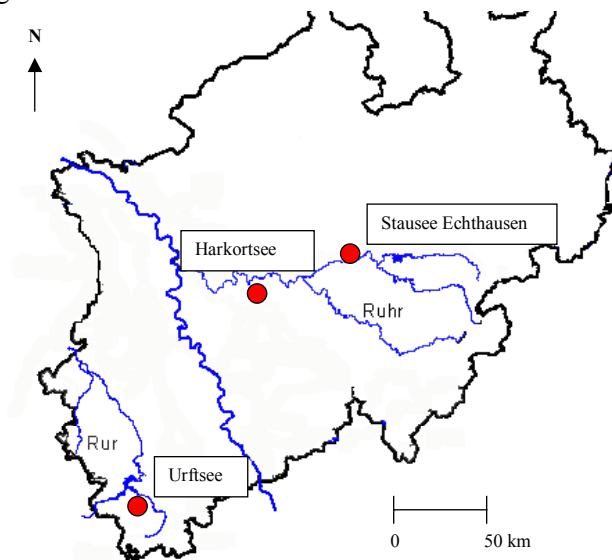


Abbildung 3: Übersichtskarte zu den Untersuchungsgebieten der Stauseen Urft, Harkort und Echthausen

Die Ruhr transportiert als Mittelgebirgsfluss aus dem Rechtsrheinischen Schiefergebirge eine hohe Sedimentfracht und gewährleistet damit eine hohe Sedimentationsrate in den angeschlossenen Durchflusstauseen Harkortsee und Echthausen. Des Weiteren ist sie mit ihrem Lauf durch Zonen des Erzbergbaus im Sauerland und durch die Schwerindustrie des

Ruhrgebietes außerordentlichen Belastungen ausgesetzt [RUHRVERBAND 1996]. In den Ruhrstauseen finden sich deshalb die Emissionen aller Branchen der eisenschaffenden wie Eisen- und stahlverarbeitenden Industrie, sowie des Kohlebergbaus archiviert. Gleichfalls sind die Folgen des industriellen Strukturwandels zu finden.

Der Urfsee liegt in der Nordeifel im Naturpark Hohes Venn im Einzugsgebiet des Rur-Maassystems. Der See ist nur geringfügigen anthropogenen Einflüssen ausgesetzt und somit als unbelasteter Referenzsee gut geeignet.

Alle Talsperren liegen im Rheinischen Schiefergebirge, d.h. im Sauerland und in der Eifel. Der geologische Aufbau ist prinzipiell gleich. Silur, Devon und Karbon sind im Wesentlichen die Formationen des Einzugsgebietes. Die Gesteine des Silur und Unterdevon umfassen im Wesentlichen klastische Sedimente, im Osten mit vulkanischen Einschaltungen. Faltung und Überschiebung erfolgten seit dem Oberdevon und waren verbunden mit der Heraushebung der älteren Gesteine. Im Karbon erfolgte Molassebildung in den nördlich des Rheinischen Schiefergebirges gelegenen Saumsenken.

Eine junge Bruchtektonik führte zum Einbruch des bereits im Devon als Eifeler Nord-Süd-Senke angelegten Eifeler Triasdreiecks und der Niederrheinischen Bucht im Tertiär.

### **2.6.1 Untersuchungsgebiet Talsperre Urfsee**

Der Urfsee liegt in der Nordeifel im Linksrheinischen Schiefergebirge in einer Höhe von 322 m ü. NN zwischen Kermeter Wald (526 m ü. NN) und der Dreiborner Hochfläche (524 m ü. NN). Naturräumlich wird das Gebiet der Rureifel zugeordnet, welche östlich des hohen Venn und westlich der Mechernicher Voreifel gelegen ist [GLÄSSER 1978]. Letzere wird geologisch als Mechernicher Triasbucht bezeichnet. Das Gelände senkt sich vom Höhenzug des Hohen Venn zur stark zertalten Hochfläche der Rureifel, die von einer Höhe von 650 m im Süden auf etwa 200 m im Norden abdacht. Die angrenzende Mechernicher Triasbucht ist ein flaches, welliges Hügelland mit einer Höhenlage zwischen 200 und 550 m ü. NN.

Das Gebiet liegt im gemäßigt humiden Klimabereich Mitteleuropas. Die Niederschläge variieren stark je nach Höhenlage und geographischer Lage. Die überwiegend westlich orientierten ozeanischen Luftmassen werden am SW-NE-streichenden Vennmassiv gestaut und führen dort zu Niederschlagsmengen von bis zu 1400 mm pro Jahr. In östlicher Leelage nehmen die Niederschläge ab und liegen im Einzugsgebiet der Urft zwischen 800 und 1100 mm pro Jahr [RIBBERT 1994, LAWA 1990].

Die 50,2 km lange Urft entspringt bei Schmidtheim, nördlich von Dahlem (574 ü. NN.) und fließt zunächst in nordöstlicher Richtung bis Nettersheim, wendet sich hier nach Nordwesten und erreicht in einem zunächst langgestreckten, unterhalb Gemünd aber tief eingeschnittenen Tal, den Staubeich. Die Mündung in die Rur oberhalb des Rurstausees liegt in 285 m ü. NN. Die Urft ist ein typischer Mittelgebirgsfluss mit ausgeprägten Frühjahrshochwässern und einem Einzugsgebiet von 373,9 km<sup>2</sup>. Den größten Zufluss der Urft stellt die Olef dar. Der Fluss ist 23,2 km lang und wird seit 1959 durch den Bau der



Oleftalsperre bei Hellenthal reguliert. Das Einzugsgebiet der Olef macht mit 195,8 km<sup>2</sup> 52% des Gesamteinzugsgebietes der Urft aus [LUA 2002b]. Die beiden Flüsse fließen in Gemünd (Stadt Schleiden) zusammen.

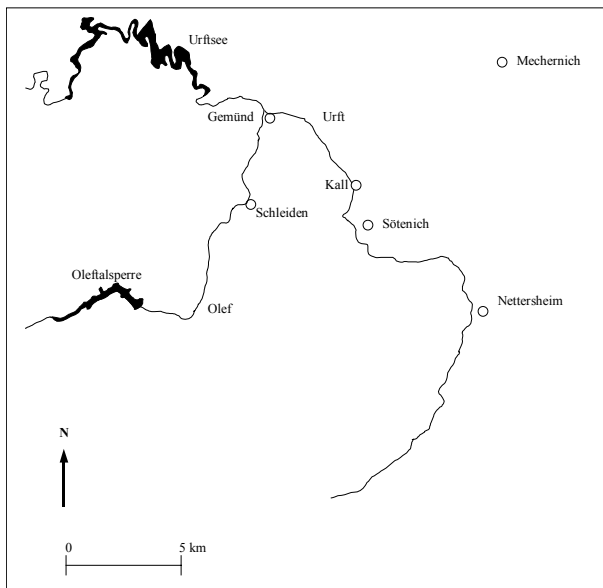


Abbildung 4: Einzugsgebiet der Urft

Der Urfsee wurde 1906 nach den Plänen von P. Intze als damals größte Talsperre Mitteleuropas erbaut und zur Hochwasserregulierung, als Trinkwasserreservoir sowie zur Energieerzeugung genutzt [SCHIFFER 2000]. Die wesentlichen technischen Daten sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst. Die Probennahme des Kerns U3 erfolgte am Westufer des Urfsees bei RW2530491, HW5600206. Die Wassertiefe betrug ca. 10 m. Die Darstellung des Probennahmepunktes erfolgt in Abbildung A-1 im Anhang.

Tabelle 4: Technische Daten zum Urfsee und Olefalsperre

	Urfsee	Olefalsperre
Inbetriebnahme	1905	1959
Länge [km]	12	5
Mittlere Tiefe [m]	22 ( max. 57)	19 (max. 53)
Stauziel m ü. NN	322,5	465,5
Stauinhalt [Mio. m <sup>3</sup> ]	45,5	19,3 (11)*
Jährlicher Zufluss [Mio. m <sup>3</sup> ]	168	31,5
Verweilzeit [Tage]	99	223
Oberfläche bei Vollstau [ha]	216	105
Oberirdisches Einzugsgebiet [km <sup>2</sup> ]	373,9	47 km <sup>2</sup>

\* wegen Mauerrissen seit 1977 auf 11 Mio. m<sup>3</sup> beschränkt [LAWA 1990]

### 2.6.1.1 Geologie der Nordeifel

Die nördliche Eifel bildet einen Teil der äußeren Zone des Rhenoharzynikums und ist der nördlichste Teil des Linksrheinischen Schiefergebirges. Die dominierende Faltenstruktur ist

der SW-NE streichende Vennsattel (WALTER et al. 1985). Südöstlich des Venn-Sattels sinkt der Faltenpiegel unter die vorwiegend aus Unterdevon-Gestein bestehende Nordflanke des Eifel-Synklinoriums zur 50 km breiten Zone der Eifelkalkmulden ab. Die Eifelkalkmulden reihen sich diagonal zum variszischen Streichen in einer Nord-Süd-Zone aneinander in denen mittel- und oberdevonische, meist kalkige Sedimentgesteine vorkommen [HENNINGSEN & KATZUNG 1992]. In der nördlichen Verlängerung grenzt die Kalkeifel an die Trias der Mechernicher Bucht. Die Eifel-Kalkmulden sind an eine wahrscheinlich schon im Altpaläozoikum angelegte Bewegungszone gebunden. Nach dem Paläozoikum wirkte sie als Depression, sodass Gesteine des Rotliegenden sowie Sedimente des Buntsandstein erhalten geblieben sind.

Das Einzugsgebiet der Urft wird aus Gesteinen des Unter- und Mitteldevon, sowie zu geringen Anteilen des Buntsandstein aufgebaut.

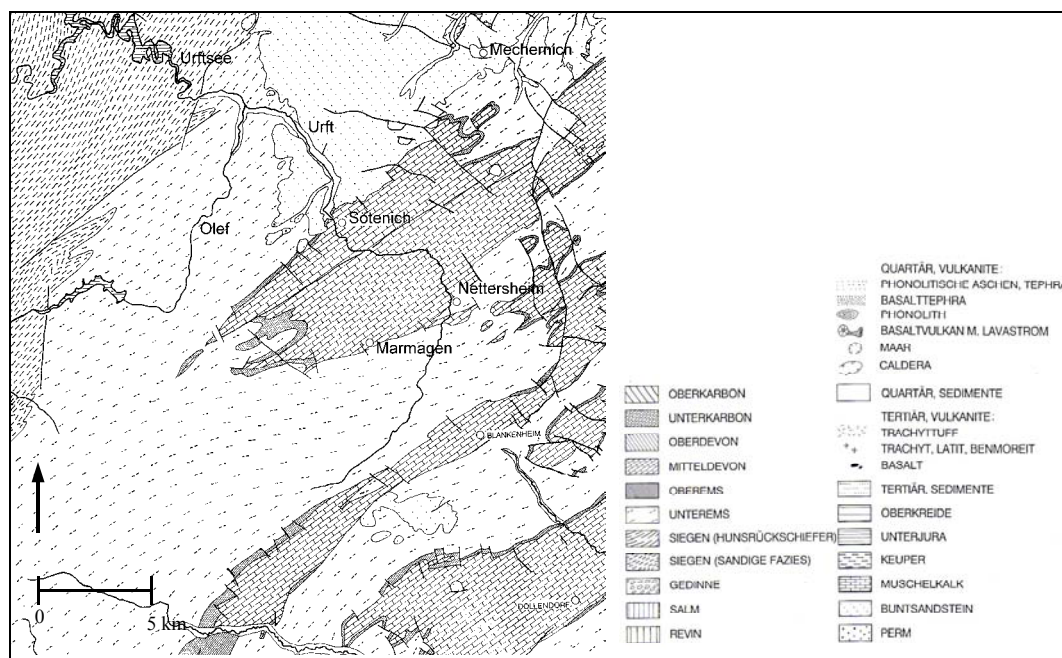


Abbildung 5: Geologie des Einzugsgebiets der Urft [MEYER 1988]

Die sedimentäre Überlieferung in der Nordeifel reicht mit Ausnahme des Silur bis ins Kambrium zurück. Die ältesten Schichten, die in den Kernschichten des Stavelot-Vennmassivs auftretenden Quarzite und Tonschiefer mit mittel- und oberkambrischen Alter (Revin) sowie die Tonschiefer und glimmerreichen Sandsteine des unteren Ordovizium (Salm), wurden in einem zunächst sauerstoffarmen geosynklinalen Meeresraum bzw. im Salm unter Flachschelfbedingungen abgelagert. Diese Sedimente wurden im jüngeren Ordovizium zu einem West-Ost streichenden Faltengebirge zusammengeschoben und herausgehoben [KNAPP 1978]. Im Zuge der Heraushebung des Old-Red-Kontinents im Nordwesten, sank der Eifelraum ab, in den das Meer von Südosten nach Nordwesten transgredierte. Im Devon und Unterkarbon erfolgte die Ablagerung eines 4000 m mächtigen Sedimentstapels in den variszischen Ablagerungsraum. Zunächst mit klastischen Sand- und Tonablagerungen in Delta- und Flachmeerbereichen (Unterdevon), später bildeten sich in

größerer Küstenferne im Flachwasser während Eifel und Givet Riffe und mächtige Karbonatplattformen. Die Eifelstufe ist charakterisiert durch sandig-tonige Sedimente, sowie Mergel- Kalksand- und Kalksteine. Das Givet durch massige und dickbankige Kalke, die später dolomitisiert wurden. Die abgelagerten Flachwassersedimente wurden im Verlauf der im Unterkarbon stattfindenden Faltung zusammengeschoben und herausgehoben, während als Schwächungszone die Nord-Süd-Zone absank. Nach Ende der variszischen Tektonogenese erfolgte die Hebung der nördlichen Eifel und der Ardennen. Während des Perm wurde das Gebirge unter semiariden bis ariden Bedingungen erodiert.

Gesteine der Trias sind auf die Mechernicher Triassenke begrenzt, die ein Teilstück der Eifeler Nord-Süd-Zone darstellt. Während des mittleren Buntsandstein wurden unter fluviatilen Bedingungen mittel- bis grobkörnige Sandsteine und Konglomerate gebildet. Im oberen Buntsandstein nimmt der Ton- und Schluffgehalt der Sandsteine zu. Im Muschelkalk kam es zu mehreren Transgressionen von flachen Binnenmeeren in denen dolomitische Sandsteine, Tonsteine, Dolomite und Kalke gebildet wurden.

In der Kreide unterlag das herausgehobene Gebirge einer Rumpfflächenbildung und im Jungtertiär begann ausgelöst durch die Hebung des Rheinischen Schiefergebirges die Zertalung der Rumpffläche und die Herausbildung des heutigen Gewässernetzes.

Das Gewässernetz zeigt eine Prägung durch die Beschaffenheit des Untergrundes. Die Gewässer folgen in etwa dem variszischem Generalstreichen in SW-NE Richtung und spiegeln damit den schichtigen Aufbau des Gebirges wider. Häufig finden sich auch N-S-gerichtete Talverläufe, welche auf Diagonalstörungen des Gebirges beruhen [RIBBERT 1994]. Besonders deutlich wird dies am Verlauf der Olef.

Der Urftsee liegt über sandig-tonigen Gesteinen des klastischen Unterdevon, des Ems. Die Urft durchfließt von ihrer Quelle bei Dahlem-Schmidheim zunächst Teile der Blankenheimer und anschließend die nördliche Sötenicher Mulde der Kalkeifel, mit Dolomit- und Kalkgesteinen. Weiter nach Norden schließt sich im Raum der Gemeinde Kall der südwestliche Zipfel der Mechernicher Triasbucht mit Gesteinen des mittleren Buntsandstein an. Kurz hinter Kall durchfließt die Urft bis zu ihrer Mündung in die Rur nur noch Schichten des Unterdevon.

### **Vererzungen**

Im Einzugsgebiet der Urft gibt es verschiedene Erzmineralisationen unterschiedlicher Genese. Beim Mechernicher Bleierzfeld handelt es sich um eine Imprägnationslagerstätte in Sandsteinen und Konglomeraten des mittleren und Tonen des oberen Buntsandstein. Als Erzminerale kommen vorwiegend Bleiglanz (PbS), Zinkblende (ZnS), Pyrit (FeS<sub>2</sub>), Bravoit (Fe,NiS<sub>2</sub>), Kupferkies (CuFeS<sub>2</sub>) und Schwerspat (BaSO<sub>4</sub>) vor. Im westlichen Feld überwiegt das Zink, im östlichen das Blei. Die Genese der Lagerstätte als syngenetisch-sedimentäre oder epigenetisch-hydrothermale Mineralisation ist nicht abschließend geklärt [RIBBERT 1985].

Der Erzbezirk Rescheid-Bleialf besteht aus Gangzügen von Bleierzen in unterdevonischen Sand- und Tonsteinen südlich des Vennsattel. Bei den hydrothermal gebildeten

Erzminerale handelt es sich hauptsächlich um silberarmen Bleiglanz; es treten neben der Hauptgangart Quarz noch Siderit, Calcit, Ankerit, Kupferkies, Pyrit und Kupferglanz auf [RIBBERT 1993].

Eisen- und Manganerzbildungen treten im Gebiet zwischen Kall und Sötenich auf. Es handelt sich dabei um synsedimentäre Roteisensteinlager im Grenzbereich zwischen Unter- und Mitteldevon, sowie um Sphärosiderit, der bei Sötenich als Verdrängungserz in den mitteldevonischen Kalk- und Dolomitgesteinen auftritt. Durch Oxidation entstand vielfach Brauneisenstein [RIBBERT 1993].

#### 2.6.1.2 Wirtschaftliche und industrielle Entwicklung des Einzugsgebietes Urftsee

Der Bereich der Urftalsperre ist militärisches Sperrgebiet. In der Zeit des Nationalsozialismus wurde der Bereich am Westufer der Urft als Ausbildungszentrum für die SS erschlossen (Burg Vogelsang, erbaut 1938). Im Zweiten Weltkrieg wurden Teile der Burg zerstört, Versuche der Alliierten die Sperrmauer zu zerstören misslingen. Im Bereich westlich der Sperrmauer liegen noch sehr viele Blindgänger, sodass das Gebiet nicht betreten werden darf. Seit dem zweiten Weltkrieg dient das 3300 ha große Gelände den belgischen Streitkräften und NATO-Truppen als Truppenübungsplatz [SCHIFFER 2000].

Das Einzugsgebiet der Urft und der Olef besitzt mit insgesamt 36.000 Einwohnern nur eine geringe Bevölkerungsdichte [LAWA 1990]. Die größten Städte und Gemeinden sind Schleiden-Gemünd (13.900 Einwohner), die Gemeinde Kall (11400 Einwohner) und Nettersheim (9.000 Einwohner) [DATEN LFS 2002].

Aufgrund seiner Lage im Naturpark Eifel-Hohes Venn und des hohen Erholungswertes, die Gemeinde Schleiden-Gemünd ist als Luftkurort anerkannt, wird das Gebiet zunehmend touristisch genutzt [VAN EYEL 2000]. Die Landesregierung plant im Gebiet der Urftalsperre und des heutigen Truppenübungsplatzes, nach Abzug der belgischen Streitkräfte 2005, den ersten Nationalpark Nordrhein-Westfalens zu errichten [LÖBF 2002].

Produktionswirtschaftlich hat die Region von Urft und Olef in heutiger Zeit nur eine geringe Bedeutung.

Bis auf einige Gewerbebetriebe und Industrieansiedlungen in den Talräumen, werden die Flächen im Einzugsgebiet zu 51% forstwirtschaftlich und zu 38 % landwirtschaftlich, überwiegend zur Grünlandwirtschaft, genutzt [LAWA 1990]. In Schleiden und Dreiborn gibt es Betriebe der Glas-, Papier- und kunststoffverarbeitenden Industrie, in Hellenthal und Blumenthal eisenverarbeitende Industriestätten, die auf die Eisenschmelzen und Hammerwerke des Mittelalters und der frühen Neuzeit zurückgehen [VAN EYEL 2000, RIBBERT 1993]. In Sötenich wird Kalk abgebaut und zu Zement verarbeitet [SCHIFFER 1998].

Im Vergleich zu heute war die frühere industrielle Produktion deutlich umfangreicher. Die mitteleuropäischen Mittelgebirge, so auch die Region Mechernich-Schleiden, gehörten im

Mittelalter zu den Kernräumen gewerblicher Produktion [SCHAMP 1981]. Durch den Wasser- und Eisenerzreichtum der Region siedelten sich vielfältige und zahlreiche eisenverarbeitende Kleinindustriebetriebe an (Eisenwerke, Hämmer, Schleifkotten, Drahtziehereien und Schmieden). Eisenhütten befanden sich in Kall, Urft und Sötenich und allein im Kreis Schleiden waren noch 1847 17 Hochöfen und 20 Eisenhämmer in Betrieb [KLINNHAMMER 1928]. Der größte metallverarbeitende Betrieb nach dem zweiten Weltkrieg befand sich bis zur Schließung im Jahr 1971 in Kall. Zunächst als reine Bleihütte, seit dem zweiten Weltkrieg dann als Metallhütte betrieben, wurden Rohkupfer und Legierungen, sowie Misch- und Zinkoxide hergestellt [SCHIFFER 2000]. Die Hütte wurde zum 30.09.1971 geschlossen.

Bedingt durch das reichhaltige Vorkommen von Bodenschätzen wurde im Einzugsbereich der Urft zudem seit Jahrhunderten Bergbau betrieben und Blei-Zink- sowie Eisen- und Manganerze abgebaut. Das bekannteste und älteste Abbauggebiet war das Bleierzbergwerk Mechernich, mit dem größten Vorkommen an Bleierz in Mitteleuropa. Das Vorkommen war bereits den Kelten und Römern bekannt und so wurde hier schon seit dem 13. Jh. mit wenigen Unterbrechungen bis zur Stilllegung 1957 regelmäßig Bleierz aus dem Sandstein des mittleren Buntsandstein abgebaut. Die Lagerstätte zeigt eine NE-Ausdehnung von 9 km und eine Breite von ca. 1 km. Lediglich der westlichste Ausläufer reicht ins Einzugsgebiet der Urft hinein. In Kall wurden die Abwässer eingeleitet und Abraumhalden angelegt [BEZIRKSREGIERUNG KÖLN – Wasserbucheintrag 64.1-09Wbl.IANr.8 1967].

Ein weiteres Abbauggebiet befand sich im Bereich des Gangzuges von Bleialf-Rescheid. Der Abbau von Bleierzen aus den Grubenfeldern Wohlfahrt und Schwalenbach wurde 1920 bzw. 1940 stillgelegt. Halden von diesen und älteren Grubenfeldern sind noch existent [RIBBERT 1993]. Das Gebiet wird über kleinere Bäche und Siefen in die Olef und die Urft entwässert.

Ein Schwerpunkt des Eisenerzabbaus befand sich mit sieben Eisen-Mangan Lagerstätten im Bereich der heutigen Gemeinde Kall [SCHIFFER 2000]. Abgebaut wurden Brauneisenstein und Eisenmangankarbonat bis 1885 in verschiedenen Gruben und Grubenfeldern rechts und links der Urft zwischen Kall und Sötenich [RIBBERT 1985].

## **2.6.2 Untersuchungsgebiete im Einzugsbereich der Ruhr**

Die untersuchten Stauseen Echthausen und Harkort sind Aufstauungen der Ruhr. Der Harkortsee liegt im Südosten des Ballungsraums Ruhrgebiet, das Stauwehr Echthausen 25 km östlich davon. Die Ruhr durchfließt eine alte Industrielandschaft, geprägt und beeinflusst durch Bergbau (Steinkohle und Erze), Eisen- und Stahlerzeugung und anderer metallverarbeitenden Industrie. Als Folge der industriellen Entwicklung der Region, unterlag sie als Lebensader des Ruhrgebietes unterschiedlichen, sich stetig wandelnden Nutzungsansprüchen. Dies gilt für die Gegenwart ebenso wie für die Vergangenheit.

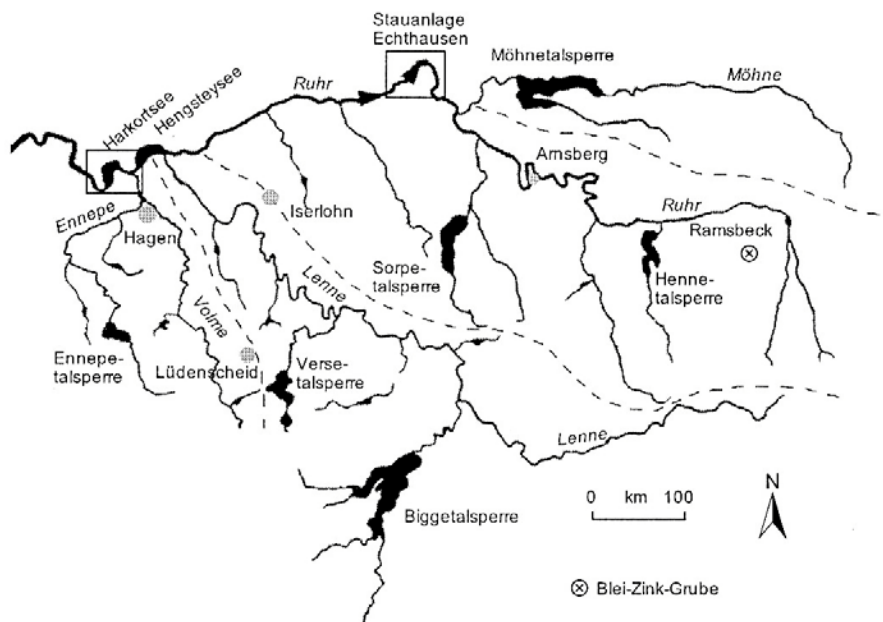


Abbildung 6: Einzugsgebiet der Ruhr [REGIER 2002]

Die Ruhr entspringt in der Nähe von Winterberg im Hochsauerlandkreis auf 674 m ü. NN und mündet nach 217 km bei Duisburg-Ruhrort in den Rhein (17 m ü. NN). In ihrem 4488 km<sup>2</sup> großen Einzugsgebiet leben 2,2 Mio. Einwohner, 5,1 Mio. Einwohner werden mit Wasser aus der Ruhr versorgt [RUHRVERBAND 1999]. Im Norden wird das asymmetrische Einzugsgebiet durch die Höhenzüge der Ruhrhöhen, des Ardeygebirges und des Haarstrangs begrenzt. Der überwiegende Teil des Gebietes wird durch das Bergische Land, den Arnsberger Wald und das Sauerland gebildet. Das Einzugsgebiet ist durch ausgedehnte Wälder gekennzeichnet. Die Täler der Ruhr sind hingegen bis in den Oberlauf durch industrielle Nutzungen geprägt, die sich bis in historische Zeiten zurückverfolgen lassen und bereits im 19. Jh. zu starken Gewässerbelastungen führten [GILHAUS 1995].

Die größten Nebenflüsse sind die Möhne (Länge 63 km, Einzugsgebiet 471 km<sup>2</sup>), die Lenne (129 km; 1353 km<sup>2</sup>) und die Volme (49,5 km; 379 km<sup>2</sup>). Die industriell geprägte Ennepe (188 km<sup>2</sup>) gehört zum Volme-einzugsgebiet und mündet nach 29 km in Hagen in die Volme. Die mittleren Niederschlagsmengen im Einzugsgebiet liegen bei 1040 mm pro Jahr, variieren jedoch zwischen 650 und 1400 mm. Die Ruhr ist ein Mittelgebirgsfluss mit ausgeprägten Abflussschwankungen. Alle 6-7 Jahre kommt es im Durchschnitt zu einer Trockenperiode [HEINRICHSBAUER 1936].

Die Ruhr dient einerseits der Wasserwirtschaft als Trink- und Brauchwasserreservoir für das Ruhrgebiet und hat andererseits die Vorflutfunktion für die Abwässer des Einzugsgebietes zu übernehmen. Zur Versorgung von Bevölkerung und Industrie werden und wurden große Wassermengen der Ruhr entzogen und über die Wasserscheiden in das Gebiet von Emscher und Lippe verbracht, da diese Flüsse aufgrund der starken Verschmutzungen zur Trinkwassergewinnung nicht geeignet waren [GILHAUS 1995, HEINRICHSBAUER 1936]. Der steigende Wasserverbrauch zu Zeiten der Industrialisierung hatte eine gezielte

Mengenbewirtschaftung notwendig gemacht, um einen Mindestabfluss in Trockenperioden in der Ruhr gewährleisten zu können. Aus dem Grund wurde 1899 der Ruhrtalesperrenverein gegründet mit dessen Hilfe im Oberlauf inzwischen 14 Talsperren zur Bereitstellung und Regulierung der Wassermengen der Ruhr errichtet wurden. Insgesamt steht so ein Gesamtstauraum von 474 Mio. m<sup>3</sup> Wasser zur Verfügung. Der Wasserverbrauch liegt derzeit mit 578 Mio. m<sup>3</sup> Wasser allerdings deutlich höher [RUHRVERBAND 1999].

Neben den Schwierigkeiten bei der Bereitstellung ausreichender Wassermengen, stand man insbesondere zu Beginn des letzten Jahrhunderts, infolge der Abwassereinleitungen, vor einem weiteren Problem. Die Trinkwasserversorgung war aufgrund der mangelhaften Trinkwasserqualität dem Zusammenbruch nahe, sodass als Konsequenz hieraus 1913 der Ruhrverband als Zweckgenossenschaft zur Reinhaltung der Ruhr und seiner Nebenflüsse gegründet wurde [GILHAUS 1995]. Neben dem Bau von kommunalen Kläranlagen wurden 5 Ruhrstauseen als Flusskläranlagen gebaut, um die Selbstreinigungskraft des Flusses zu unterstützen.

#### 2.6.2.1 Stausee Echthausen

Das Stauwehr Echthausen wurde 1942 errichtet und dient als Wasserreservoir für das Wasserwerk Echthausen der Gelsenwasser AG. Das Wehr wurde im Zuge der Möhnedammsprengung zerstört, jedoch Ende 1943 wieder aufgebaut. Die technischen Daten sind zusammen mit den Daten über den Harkortsee im Kapitel 2.6.2.2 zu finden.

Im Verlauf der Ruhr, bei Flusskilometer 130,2 stellt das Stauwehr die erste größere Sedimentfalle dar. Die Verweilzeit des Wassers im See beträgt lediglich 8 Stunden, da es sich um ein vergleichsweise kleines Staubecken mit 19 ha Wasseroberfläche und 4,2 m Tiefe handelt.

Das Einzugsgebiet des Stauwehres beträgt 1565 km<sup>2</sup>, wovon 30 % auf das Einzugsgebiet der Möhne entfallen, die bei Neheim-Hüsten in die Ruhr mündet. Weitere wichtige Nebenflüsse sind die Sorpe, Henne, Röhr, Valme und Neger, die von Süden der Ruhr zufließen.

Zur Regulierung der Wassermenge existieren flussaufwärts von Echthausen weitere Stauseen in den Ruhrnebenflüssen. Es handelt sich hierbei um den Möhnesee (Bau:1913, Wiederaufbau nach der Zerstörung 1943), den Sorpesee (1935) sowie um den Hennesee (1949 aufgegeben, 1955 Neubau) [LAWA 1990].

In Abbildung A-1 im Anhang ist die Lage des Probennahmepunktes E2 zu erkennen. Er liegt bei RW 3424233, HW 5708426. Der Sedimentkern E2 wurde von Mitarbeitern der Universität Köln vom Südufer des Stausees genommen. Die Wassertiefe lag bei 100 cm.

#### 2.6.2.2 Harkortsee

Der Harkortsee wurde 1931 als zweiter von fünf Ruhrstauseen zwischen Wetter (29.600 Einwohner), Herdecke (21.500 E.) und der Großstadt Hagen (203.000 E.) errichtet [DATEN

LFS 2002]. Infolge der Herabsetzung der Fließgeschwindigkeit dienen die Stauseen nicht der Wasserregulierung sondern primär als Flusskläranlage. Als erster See wurde 1929 der Hengsteysee, nach dem Zusammenfluss von Ruhr und Lenne errichtet. Die sauren und durch eisenverarbeitende Betriebe stark verschmutzten Wässer der Lenne sollten sich mit den alkalischen Wässern der Ruhr vermischen und durch eine Fällungsreaktion zu einer gründlichen Reinigung führen [HEINRICHSBAUER 1936, GILHAUS 1995]. Einen Kilometer unterhalb des Hengsteysees führt die Volme die Abwasser- und Schadstofffracht des Industrieraumes Hagen/Ennepetal der Ruhr zu, sodass diese sich im anschließend aufgestauten Harkortsee absetzen kann. Die Verweilzeit des Wassers beträgt bei mittlerem Niedrigwasser 34 Stunden. Die technischen Daten der Stauseen Harkort und Echthausen sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 5: Technische Daten zum Stauwehr Echthausen und Harkortsee [KIRSCH et al. 1989, MÄRKISCHES NATURSCHUTZZENTRUM 1998]

	<b>Echthausen</b>	<b>Harkortsee</b>
Fertigstellung	1942	1931
Länge [km]	2,7	3,2
Breite [m]	100	335
Mittlere Tiefe [m]	4,2	2,2
Wasseroberfläche [ha]	19	137
Stauziel [m ü. NN]	143,7	89,3
Stauinhalt [Mio. m <sup>3</sup> ]	0,8	3,1
Oberirdisches Einzugsgebiet [km <sup>2</sup> ]	1565	3896
Davon Ruhr	1094 (70%)	2116 (54%)
Möhne	471 (30%)	
Lenne		1353 (35%)
Volme		427 (11%)
Ennepe		188 (4,8%)
Jährlicher Zufluss [m <sup>3</sup> /s]	27,7	69,4
Verweilzeit [h]	8	34

Das Einzugsgebiet des Harkortsees wird zum überwiegenden Teil (54%) von der Ruhr gebildet. Dennoch sind die Flüsse Volme und Lenne bei der Betrachtung der Abflussspende dominierend. Über das langjährige Mittel stammen 41% des Wassers im Harkortsee aus dem Einzugsgebiet der Lenne und 13,3% aus dem Bereich der Volme. Auch wenn die Lenne ebenso wie die Volme als hoch belastet galt und sie einen großen Anteil an der Wassermenge im Harkortsee hat, spielt sie als Quelle für den Schadstoffeintrag in den Harkortsee nur eine untergeordnete Rolle [GILHAUS 1995, RUHRVERBAND 1999]. Es ist davon auszugehen, dass ein Großteil der Schadstofffracht aus der Lenne bereits beim Durchfließen des Hengsteysees zurück behalten wurde. Da auch die Ruhr aufgrund ihrer geringen Belastung vor dem Zusammenfluss mit der Lenne nicht als Herkunftsort der Schadstoffe in Betracht kommt, wird im weiteren darauf verzichtet, diese beiden Flüsse stärker in die Untersuchung einzubeziehen und der Schwerpunkt der Aufdeckung von Emissionsquellen auf Volme und Ennepe gelegt [RUHRVERBAND 1973-1999].



Allerdings sei angemerkt, dass durch Ausbaggerungsarbeiten am Hengsteysee (1954-1958 und 1989/1990) und den Bau der Verse- (1952) und Biggetalsperre (1965), beide im Einzugsgebiet der Lenne liegend, Auswirkungen auf den Schadstoffgehalt der Sedimente im Harkortsee nicht ausgeschlossen werden können.

Die Probennahme des Kerns H7 erfolgte auf der Prallhangseite bei RW 2597570, HW 5696662. Mit einer Wassertiefe von ca. 1 m entstammt der Kern dem flacheren Bereich des Stausees und umfasst auch Sedimente des ehemaligen Auenbodens. Die Lage des Probennahmepunktes ist der Abbildung A-1 im Anhang zu entnehmen.

### 2.6.2.3 Geologie des Rechtsrheinischen Schiefergebirges

Das Sauerland gehört geologisch als Teil des Rheinischen Schiefergebirges zum Rhenoharzynikum. Als wichtige Strukturen im westlichen Sauerland sind von Nordwesten nach Südosten gegliedert der Remscheid-Altenaer Sattel, die Lüdenscheider Mulde, der Ebbe-Sattel und die Attendorn-Elsper Mulde anzuführen, im östlichen Teil ist der Ostsauerländer Hauptsattel das bestimmende Element. Es herrscht NW-vergenter Faltenbau vor, der von tief greifenden, WSW-ENE streichenden Überschiebungsbahnen begleitet wird [WALTER 1995].

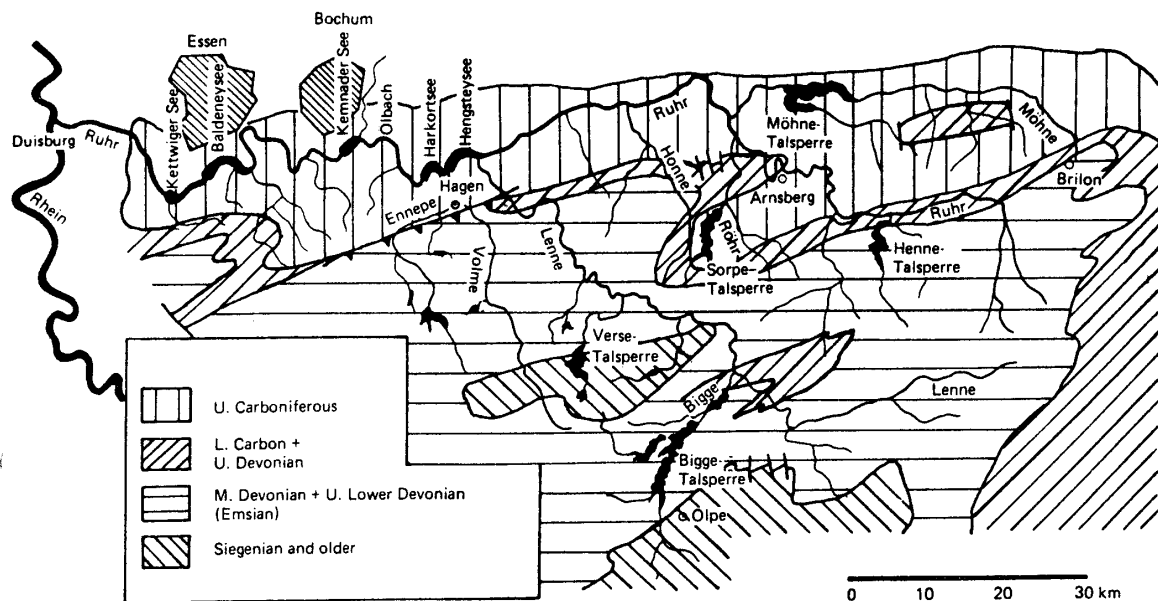


Abbildung 7: Geologie des Einzugsgebietes der Ruhr [NEUMANN-MAHLKAU & NIEHAUS 1984]

Im Wesentlichen entsprechen die Hauptentwicklungsphasen den in Kapitel 2.6.1.1 (Geologie der Eifel) bereits beschriebenen. Der rhenoharzynische Gebirgsumpf ist aus paläozoischen Gesteinsabfolgen aufgebaut, die Ordovizium bis Oberkarbon umfassen. Die größten Mächtigkeiten erreichen die Ablagerungen des Mittel- und Oberdevon sowie des Unterkarbon. In pelagischer Fazies entwickelte ordovizische und obersilurische Gesteine treten zurück und sind nur in den Kernbereichen des Remscheid-Altenaer Sattels und des Ebbe-Sattels nachzuweisen.

Im Unterdevon drückte sich terrestrischer Einfluss durch klastische Sedimente aus, die vom Old-Red-Kontinent in den sich gleichmäßig absenkenden Rheinischen Trog nach Süden bzw. Südwesten geschüttet und unter Flachmeerbedingungen abgelagert wurden. Die allgemeine regressive Tendenz fand gegen Ende des Unterdevon ihren Höhepunkt in großflächigen Verlandungen. Im Rheinischen Schiefergebirge sind Schiefer, Sandsteine und Quarzite typisch für das einige 1000 m mächtig entwickelte Unterdevon.

Im Mittel- und Oberdevon verlagerte sich das Meeresbecken immer weiter nach Nordwesten, sodass sich das Sauerland im Grenzbereich zwischen Schelfkante und Becken befand. Im gesamten Sauerland stehen dunkle, geschieferte Tonsteine mitteldevonischen Alters als Zeichen pelagischer Fazies an. In der höheren Givet-Stufe bildeten sich in den flacheren Meeresregionen Riffe, die heute den mitteldevonischen Massenkalkzug Ratingen-Brilon bilden. Synsedimentäre Längs- und Querstörungen fungierten als Aufstiegsbahnen für einen vor allem an der Wende Givet-Frasne aktiven basischen Vulkanismus, der zur Bildung der als Hauptgrünstein bezeichneten Diabase, sowie zu submarin-hydrothermalen Mineralisationen führte. Es bildeten sich synsedimentäre Roteisensteinlager und im südlichen Sauerland auch sulfidische Pb-Zn-Lagerstätten (Meggen).

Im Unterkarbon kamen durch eine erhebliche Vertiefung des Sedimentationsraumes dunkle, kieselsäure- und karbonatreiche Silt- und Tonsteine zur Ablagerung. Hochpelagische Bedingungen sind typisch für diese in Kulmfazies entwickelte Gesteinsabfolge. Nach Norden in das Meeresbecken geschüttete turbiditische Sequenzen markierten den Aufstieg der südlich gelegenen Mitteldeutschen Kristallinschwelle. Sie leiten in die Kulm-Grauwacken über, die im östlichen Rheinischen Schiefergebirge ab dem oberen Unterkarbon auftreten. Im Oberkarbon war das Becken weitgehend mit Sedimenten aufgefüllt, sodass ein Fazieswechsel von rein marin in deltaisch-fluviatile Abfolgen kennzeichnend ist. Im Namur und Westfal wurden bis zu 5000 m mächtige paralische Sedimente abgelagert, die das durch die Absenkung der Kohlenkalkplattform am Nordrand des Rheinischen Schiefergebirges bedingte Becken auffüllten. Sie enthalten über 100 Kohleflöze, nachdem sich zuvor ein über 3000 m mächtiges, lokal als „Flözleeres“ bekanntes Schichtpaket entwickelt hatte. Im Verlauf des Oberkarbon kommt es zur Faltung und Hebung der Gesteine. Sowohl Exponierung und Rumpfflächenbildung als auch die Anlage des Gewässernetzes entsprechen in den zeitlichen Abläufen denen des Linksrheinischen Schiefergebirges [WALTER 1995; HENNINGSSEN & KATZUNG 1998].

### **Vererzungen**

Während der spätvariszischen Gebirgsbildung wurden in den Ablagerungen des Mitteldevon Gangspalten angelegt, die durch hydrothermale Vererzungen (u.a. Sphalerit und Galenit) gefüllt wurden (Ramsbeck). Diese werden heute in engem Zusammenhang mit vermutlich aufgestiegenen Plutonen gesehen, die das Nebengestein aufheizten und dadurch Erzlösungen mobilisierten [HENNINGSSEN & KATZUNG 1998]. Wirtschaftlich bedeutend war der Sauerländer Blei-Zink-Erzbezirk zwischen Ramsbeck und Silbach.

Die Ramsbecker Blei-Zink-Erzlagerstätte ist hydrothermalen Art und liegt südlich des oberen Ruhrtales im östlichen Rheinischen Schiefergebirge. Sie setzt sich aus einer Vielzahl epigenetischer Erzgänge variszischen Alters zusammen, die sich in drei ONO streichende

Züge einteilen lassen. Die Ramsbecker Gänge stehen im überkippten Nordflügel des Ostsauerländer Hauptsattels in Schichten des unteren Mitteldevon an. Der Hauptgangzug verläuft in den Ramsbeck-Schichten, die eine Wechselfolge von sandigen Schiefern und quarzitischen Sandsteinen darstellen. Der Mineralinhalt der Trägerstrukturen besteht aus den Sulfiden Galenit, Pyrit und Sphalerit und den Gangarten Quarz, Calcit, Ankerit und Siderit mit stark wechselnden Anteilen. Es tritt zudem akzessorisch Chalkopyrit, Arsenopyrit, Baryt und in Spuren Zinnkies auf [PODUFAL 1996]. Die Lagerstätte wird in Nord-Südrichtung durch die Valme, Elpe, Neger und den Nierbach angeschnitten, die nordwärts in die Ruhr entwässern.

Bei Meggen an der Lenne befindet sich die bis 1992 betriebene Grube Sachtleben, in der oberdevonische Schiefer zutage treten. Aus dieser schichtgebundenen sedimentären Lagerstätte wurden Pyrit, Galenit sowie Zinkblende und Baryt abgebaut.

Außerhalb des Sauerländer Pb-Zn-Erzbezirks wurden bei Arnsberg zwei hydrothermal-epigenetische Antimon-Vorkommen ausgebeutet, in denen Antimon vergesellschaftet mit Pyrit und Sphalerit auftritt.

#### 2.6.2.4 Wirtschaftliche und industrielle Entwicklung des Einzugsgebietes Echthausen

In der direkten Umgebung des Stauwehres Echthausen gibt es keine Industriebetriebe. Das Einzugsgebiet umfasst aber mit dem Ruhrtal und den Seitentälern eine alte Industrielandschaft, die eine lange Tradition der Eisenverarbeitung und des Erzbergbaus besitzt. Insgesamt ist die Dichte der Industriebetriebe aber deutlich geringer als im Einzugsgebiet des Harkortsees. Oberhalb des Stauwehres befinden sich die Städte Arnsberg mit Neheim-Hüsten (zusammen 78.000 Einwohner), Meschede (32.000 E.), Bestwig (12.000) und Olsberg (11.000). Am Oberlauf der Röhr liegt die Stadt Sundern (29.800 E.), an der Wenne die Stadt Eslohe (9.200 E.) [DATEN LFS 2002].

In Neheim-Hüsten, Arnsberg, Meschede sowie im Röhrtal sind eisen- und NE-verarbeitende Industriebetriebe angesiedelt. Bis 1966 existierte in Hüsten mit der Gewerkschaft Hüsten ein großes Walzwerk [MÄRKISCHES NATURSCHUTZZENTRUM 1998]. Weiterhin gibt es in Arnsberg und in Meschede Galvanikbetriebe, ein Aluminiumwerk sowie zwei Papierfabriken. Während mittelständische elektrotechnische und Maschinenbaubetriebe zu den wachsenden Wirtschaftszweigen gehören, schrumpft die Metallindustrie im Kammerbezirk Arnsberg seit 1970 [PLUMPE 2001].

Der Bergbau ist im Einzugsgebiet z.T. seit der Bronzezeit nachweisbar. Wichtige Bergbaubezirke stellten der Sauerländer Blei-Zink-Erzbezirk Ramsbeck, der Warstein-Suttroper Eisenerzbezirk, der Briloner Galmeidistrikt, sowie der Sauerländer Eisenerzbezirk dar. Die letzten drei Bezirke, sind jedoch für die Betrachtung der Ursachen für Schwermetallanreicherungen in den Sedimenten des Stauwehres Echthausen ohne Bedeutung, da ihre Entwässerung über die Möhne erfolgt, welche durch den Möhnesee eine eigene Sedimentationsfalle besitzt.

Das Ramsbecker Erzbergwerk war trotz Modernisierung Anfang der 1970er Jahre wegen sinkender Rohstoffpreise nicht mehr rentabel. Insgesamt wurden von 1840 bis zur Schließung am 31.01.1974 16,7 Mio. t Roherz gefördert [PODUFAL 1996]. Die Gruben des Hauptgangzuges liegen im Entwässerungssystem des Nierbaches (Grube Alexander) der Valme (Bastenberg und Dörnberg) sowie der Elpe (Grube Pluto). Weitere Gruben der Lagerstätte liegen im Bereich der Neger und der oberen Ruhr. Der Distrikt ist in Ost-West-Richtung 12 km lang und 4 km breit. Neben Pb und Zn werden akzessorisch die Elemente Cd, Hg, Cu, Sn, As, Ga, Ge, In, Fe, Ag, Ba und Bi gefunden [PODUFAL 1996]. Obwohl der Bergbau stillgelegt ist, belasten weiterhin Grubenwässer und Halden die Ruhr und ihre Nebenflüsse [RUHRVERBAND 1999]. Weitere historische Abbaugebiete im Untersuchungsgebiet werden in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 6: Historische Abbaugebiete im Einzugsbereich Stauwehr Echthausen [BARTELS & STEFFENS 1996, CLAUSEN et al. 1981, GORIBEN 2001, SENER 1996, STRÄBBURGER 1996]

Ort	Elemente	Vorflut	Dauer
Ramsbeck	Pb, Zn	Valme, Elpe, Niersbach	1840-1974
Wulmeringhausen	Fe, Pb, Zn	Neger	
Arnsberg-Uetrop	Sb (Zn; Fe)	Ruhr	1825-1885
Müschede (Arnsberg)	Pb, Cu, Sb	Röhr	-Ende 19. Jh.
Endorf (Sundern)	Fe, Pb, Ag	Röhr	-1830
Allendorf (Sundern)	Fe	Sorpe	-1925
Hagen (Sundern)	Cu	Sorpe	-1903
Grevenstein (Sundern)	Fe, Pb	Wenne	-1829
Briloner Eisenberg	Fe	Ruhr	-1920
Nuttlar	Sb	Ruhr	-1874
Bönkhausen (Sundern)	Pb	Röhr	-1876
Silberg (Winterberg)	Hg, Fe,	Neger/ Ruhr	-1878

#### 2.6.2.5 Wirtschaftliche und industrielle Entwicklung des Einzugsgebietes Harkortsee

Seit dem Mittelalter ist das Einzugsgebiet von Volme, Ennepe und Lenne wirtschaftlich durch die eisenschaffende und –verarbeitende Industrie geprägt [HILDENBRANDT 1970, KÖLLMANN 1969]. Bei der näheren Aufschlüsselung soll der Schwerpunkt auf die Entwicklung der Industrie im Volme- und Ennepetal gelegt werden, da hier, wie oben bereits dargelegt, die Belastungsschwerpunkte für den Harkortsee liegen. Am Lauf von Volme und Ennepe befinden sich neben der Großstadt Hagen noch die Städte Schalksmühle, Brügge, Lüdenscheid, Halver und Meinerzhagen (alle an der Volme) sowie, an der Ennepe gelegen, Gevelsberg, Ennepetal und Breckerfeld. Im Einzugsgebiet leben heute 430.000 Einwohner. Volme- und Ennepetal sind hoch industrialisierte Räume mit sehr ähnlich ausgerichteten Wirtschaftsstrukturen.

Hagen war als größte Siedlung und Stahlstadt Standort einer stark umweltbelastenden Schwerindustrie. Neben einem großen Hüttenwerk der Klöckner AG (Hasper Hütte) existierten mehrere Stahlwerke, sowie eine Vielzahl von Betrieben fast aller Sparten der

eisen- und NE-verarbeitenden Industrie (Gießereien, Schmieden, Walzwerke, Drahtziehereien und Galvanikbetriebe). Große Firmen der Branchen Maschinenbau, Papierherstellung, Textilherstellung und -druck sowie eine große Batterieakkumulatorenfabrik sind ebenfalls zu nennen. Der Mittel- und Oberlauf von Volme und Ennepe war ebenfalls durch eisen- und stahlverarbeitende Betriebe geprägt. Schwerpunkte waren hier Gevelsberg, Ennepetal an der Ennepe und Brügge an der Volme [STAMM 1964].

Im Zuge der Stahlkrise wurde die monostrukturell ausgerichtete Wirtschaft des Raumes stark getroffen und allein in Hagen wurden im Eisen- und Stahlbereich ca. 24.000 Arbeitsplätze abgebaut [WITTIG 1996, JÄGER 1996]. Die Einwohnerzahl der Stadt ging von 236.000 auf heute 203.000 zurück [DATEN LfS 2002].

Im Lennetal verteilen sich Industriestätten und Besiedlung zum größten Teil auf folgende fünf Städte: Hohenlimburg (seit 1975 zu Hagen gehörend), Altena, Werdohl, Finnentrop und Plettenberg [STAMM 1964]. Auch hier liegen die Schwerpunkte in der eisenverarbeitenden Industrie.

In Hohenlimburg und dem benachbarten Lethmathe beherrschen Kaltwalzproduktion und Galvanikbetriebe die Wirtschaft. Altenas industrieller Schwerpunkt wird von Drahtzieh- und Elektrotechnikbetrieben geprägt. Die Städte Werdohl und Plettenberg haben einen industriellen Schwerpunkt in der NE-Metallindustrie (Aluminiumherstellung) aber auch in der Kaltwalzproduktion [STAMM 1964, SCHAMP 1981].

Die einzige aktive Bergbaustätte innerhalb des Einzugsgebietes war die Grube Sachtleben in Meggen (Lennestadt) an der Lenne, die bis 1992 betrieben wurde. Abgebaut wurde ein bleihaltiges Schwefelkies- und Schwerspatvorkommen. Bis zur Verbesserung der Grubenwasserbehandlungsanlagen im Jahr 1996 führten die Einleitungen des Betriebes zu einer Gewässerbelastung der Lenne [LUA 2002a]. Historischer Bergbau existierte an vielen Stellen im Einzugsgebiet [GORIBEN 2001]. Zu Gewässerbeeinträchtigungen mit Cd, Pb und Zn führen noch heute die offenen Halden des Pb-Zn Erzbergbaus im Raum Olpe-Silbach, der 1935 stillgelegt wurde [LUA 2002a, VORMBERG 1996].

### **3 Material und Methoden**

#### **3.1 Probennahme und –aufbereitung**

Die Probennahme erfolgte durch die Mitarbeiter des geologischen Instituts der Universität Köln unter Leitung von Herrn Dr. Lothar Schwark und Herrn Prof. Dr. Leythäuser. Die Proben wurden im Rahmen des DFG Teilprojektes A2 des Sonderforschungsbereiches SFB 419 aus den Stauseen Urftsee in der Eifel, Harkortsee und Stauwehr Echthausen entnommen.

Zur Gewinnung der Sedimentkerne wurde ein Stahlkernrohr mit einem inerten Kunststoff-Liner (Innendurchmesser 10 cm) in den Seeboden getrieben. Um den Wassergehalt vor der Kernbearbeitung zu reduzieren, wurden die Kerne einige Tage bei 4°C senkrecht stehend aufbewahrt.

Zur Gewährleistung einer ungestörten Kernbearbeitung wurde der Plexiglas-Liner bereits vor Einbau längs halbiert, anschließend mit Klebeband auf der Außenseite fixiert und in das Kernrohr eingebaut. Zur Kernteilung musste das Klebeband nur gelöst und die beiden Rohrhälften mit Hilfe zweier Metallplatten (ca. 20 cm breit) voneinander getrennt werden. Die erste Kernhälfte wurde zur Herstellung von Dünnschliffen, sowie für die Bestimmung organischer Schadstoffe durch das geochemische Labor der Universität Köln verwendet [REGIER 2002, RÜBKAMP 2003]. Die Proben der zweiten Kernhälfte wurden in jeweils 1 cm (Urftsee 2 cm) lange Stücke geteilt und tiefgefroren. Anschließend erfolgte im geochemischen Labor der Universität Essen die Bestimmung der anorganischen Schadstoffe im Rahmen dieser Arbeit. Die gefrorenen Proben wurden 3 Tage einer Gefriertrocknung bei 0,001 bar unterzogen und anschließend zur weiteren Lagerung luftdicht verschlossen.

Der Bohrkern U3 aus dem Urftsee besaß eine Länge von 76 cm. Es wurden insgesamt 34 Proben entnommen. Die Proben 1 und 2 entstammen den ersten 10 cm, im weiteren Profilverlauf wurde jeweils eine Probe aus 2 cm Kernlänge durch die Mitarbeiter der Universität Köln entnommen.

Der Kern H7 besaß eine Länge von 93 cm, jedoch wurde bereits bei 43,5 cm Tiefe der ehemalige Auenboden erreicht. Im Bereich der Seesedimente und des Übergangsbereiches (0 bis 50 cm Tiefe) wurde jede Probe auf ihren Elementgehalt untersucht, soweit die Probenmengen dies zuließen. Im restlichen Profil wurde noch jede 3. Probe untersucht.

Der Kern E2 war mit 120 cm der längste von allen Sedimentprofilen. Bis 70 cm Tiefe wurde jede Probe untersucht, soweit die Probenmengen dies zuließen. Aufgrund der festgestellten sehr hohen Sedimentationsraten pro Jahr besonders wurde zwischen 70 und 120 cm Tiefe nur noch jede zweite Probe untersucht.

### **3.2 TOC, TC und Trockengewicht**

Die Parameter Gesamtkohlenstoff (TC), organischer Kohlenstoff (TOC) sowie das Trockengewicht wurden im geochemischen Labor der Universität Köln von Regier und Rübkamp bestimmt [REGIER 2002, RÜBKAMP 2003]

Die Trockensubstanz der Proben wurde über Differenzwägung zwischen feuchtem und gefriergetrocknetem Material bestimmt. Die Bestimmung des TOC und TC erfolgte mittels des Analysengerätes CS-225 (LECO). Die Vorschrift wurde in den Anhang gestellt.

### **3.3 Korngrößenverteilung**

Die Korngrößenverteilung wurde aufgrund der z. T. sehr geringen Menge an Probenmaterial vereinfacht durchgeführt. Die gefriergetrockneten Proben wurden mittels Trockensiebung in die drei Fraktionen Grobmaterial ( $> 2$  mm Durchmesser), Sandfraktion ( $2 - 0,063$  mm), sowie Ton/Schlufffraktion ( $< 0,063$  mm Durchmesser) aufgetrennt. Zuvor wurden bei dem sehr schluffig-tonigem Material im Mörser die gebildeten Aggregate zerdrückt.

### **3.4 pH-Wert Bestimmung**

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte nach DIN ISO 10390 [DIN 1997]. Hierzu wurden 1 g lufttrockener Boden in einer 10 ml PE-Küvette eingewogen, mit 2,5 ml 0,01 m  $\text{CaCl}_2$ -Lösung versetzt und durch Schwenken homogenisiert. Nach 30 min wurde der pH-Wert der überstehenden Lösung potentiometrisch mit einer WTW pH-Elektrode (Typ Sentix 50) und dem pH-Meter (WTW Typ 320) gemessen. Die Zweipunktkalibration erfolgte mittels Eichlösungen bei pH 4 und 7.

### **3.5 Elementbestimmung mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie**

Die Haupt- und Spurenelemente der Sedimentproben der Fraktionen Sand sowie Ton-Schluff wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Hierzu wurde ein energiedispersives Röntgenspektrometer vom Typ Spectro XLab-2000 benutzt.

Die Bestimmung beruht auf der Einwirkung energiereicher Röntgenstrahlung (Primärstrahlung) auf Materie und dem Auftreten von Röntgenfluoreszenzstrahlung (Sekundärstrahlung). Diese entsteht, wenn Elektronen in den Atomen von den inneren Schalen auf weiter außen gelegene Schalen gehoben werden und zum Ersatz andere Schalen-elektronen zurückfallen. Dabei wird die elementspezifische Röntgenstrahlung emittiert. Die Anregung erfolgt beim XLab-2000 mit einer Pd-Röhre. Die Intensität und Energiemenge der emittierten Fluoreszenzstrahlung ist ein Maß für die Menge und Art des Elementes.

Die Kalibrierung der verwendeten Messmethode wurde durch Verwendung von 42 zertifizierten Boden- und Sedimentstandards abgesichert.

Die Gehalte der Haupt- und Spurenelemente wurden aus einer Presstablette bestimmt. Hierzu wurden die gefriergetrockneten Proben der Sand- und der Ton-Schlufffraktion mit einer Scheibenschwingmühle mit Wolfram-Carbid-Einsatz fein zermahlen. 2 g der Probe wurden mit 0,9 g eines Verdünnungsmittels (V01-Hoechst Wachs C) im Mörser gemischt und 20 sec. lang mit einem Druck von 200kN zu Tabletten gepresst. (Durchmesser 32 mm). Anschließend wurden die Proben im Spektrometer gemessen.

Die Haupt- und Nebenelemente (K, Al, Mg, Ca, Si, Ti, Fe, Mn) werden in den Ergebnissen als Oxide in der Größenordnung Prozent dargestellt, alle Spurenelemente in der Einheit mg/kg.

Um Fehler aufgrund von Tablettenentmischungen zu verhindern, wurden alle Proben dreimal gemessen und die Mittelwerte bestimmt.

### **3.6 Bestimmung der Schwermetallbindungsformen**

Das sequentielle Extraktionsverfahren wurde in Anlehnung an das von ZELEN entwickelte Schema durchgeführt [ZELEN 1995]. Der im ursprünglichen Verfahren vorgesehene Komplettaufschluss wurde nicht durchgeführt, da der Gesamtgehalt bereits mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie ermittelt wurde. Der im Residual fixierte Anteil wurde rechnerisch ermittelt. Dabei wurden die in den ersten sieben Elutionsschritten ermittelten Elementgehalte aufaddiert und vom Gesamtgehalt subtrahiert [SCHMID 2001].

Für die Ermittlung der Bindungsformen der zu bestimmenden Metalle und Halbmetalle mit Hilfe des sequentiellen Extraktionsverfahrens wurden ca. 2 g luftgetrocknetes Feinsediment (<2mm) in säuregespülten 250ml-Polypropylen-Zentrifugenbechern eingewogen. Durch sukzessive Zugabe verschiedener Lösungsmittel wurden die in unterschiedlichen Bindungsverhältnissen vorliegenden Metalle und Halbmetalle nach und nach gelöst. Nach jedem Extraktionsschritt (mit Ausnahme der ersten Fraktion) wurden Waschvorgänge nachgeschaltet. Diese Prozedur diente neben der vollständigen Erfassung der zu untersuchenden Elemente der Entfernung etwaiger Lösungsrückstände des vorherigen Extraktionsschrittes sowie der Minimierung von Readsorptionsprozessen.

Zur Herstellung der Lösungen wurde immer bidestilliertes Wasser sowie Chemikalien des Reinheitsgrades p.a. verwendet.

Zur Absicherung der ermittelten Schwermetall- und Arsengehalte wurden sechs säuregespülte PE-Flaschen mit den Extraktionslösungen versetzt und als Blindproben ebenso behandelt wie die mit Proben beschickten Extraktionsbehälter. Die Blindproben wurden mit ICP-OES untersucht und die arithmetischen Mittelwerte der so ermittelten Blindgehalte von den ebenfalls mit ICP-OES gemessenen Metallgehalten der Probelösungen subtrahiert.



### 1. Mobile Fraktion

Die eingewogene Probensubstanz wurde mit 50 ml 1 m  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung p.a. versetzt und 24 h im Überkopfschüttler extrahiert. Zur Gewinnung der Extraktionslösung wurde anschließend 5 min lang mit  $4200 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  zentrifugiert, danach die überstehende Flüssigkeit über einen Membranfilter (Porengröße  $45 \mu\text{m}$ ) abdekantiert und anschließend in 100 ml PE-Flaschen überführt. Zur Stabilisierung der Filtrate wurden 0,5 ml konz.  $\text{HNO}_3$  p.a. zugegeben.

### 2. Leicht nachlieferbare Fraktion

Vor dem zweiten Extraktionsschritt wurden bei carbonathaltigen Proben, zur Gewährleistung der pH-Konstanz von pH 6, zur Neutralisation äquivalente Mengen an 5 m  $\text{HNO}_3$ -Lösung p.a. zugegeben.

Die nach Schritt 1 im Zentrifugenbecher verbliebene Sedimentprobe wurde zur Erfassung der leicht nachlieferbaren Fraktion mit 50 ml 1 m  $\text{NH}_4\text{ac}$  (pH 6)-Lösung versetzt und 24 h im Überkopfschüttler extrahiert. Wie in Schritt 1 wurde die Probe zentrifugiert und filtriert und in einer säuregespülten 250 ml-PE-Flasche gesammelt. Die Probe wurde anschließend mit 25 ml 1 m  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung p.a. versetzt, 10 min geschüttelt und ebenfalls zentrifugiert und filtriert. Die beiden Filtrate wurden vereinigt und mit 1 ml konzentrierter  $\text{HNO}_3$  Lösung stabilisiert.

### 3. In Mn-Oxiden okkludierte Fraktion

Die im Zentrifugenbecher verbliebene restliche Sedimentprobe wurde zur Extraktion der in Manganoxiden okkludierten Elementanteile mit 50 ml des bei pH 6 gepufferten Reduktionsmittels 0,1 m  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und 1 m  $\text{NH}_4\text{ac}$  für 30 min im Überkopfschüttler geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren (3 min,  $4200 \text{ U/min}$ ) und Filtrieren wurde die Probe zweimal mit jeweils 25 ml 1 m  $\text{NH}_4\text{ac}$  (pH 6) 10 min lang geschüttelt, anschließend zentrifugiert (3 min,  $4200 \text{ U/min}$ ), filtriert und die gewonnenen Filtrate in säuregespülten 500 ml-PE-Flaschen vereinigt. Zur Stabilisierung wurde den Filtraten 1 ml konzentrierte  $\text{HCl}$ -Lösung, p.a. zugeetzt.

### 4. Organisch gebundene Fraktion

Die im Zentrifugenbecher verbliebene restliche Probe wurde mit 50 ml 0,025 m  $\text{NH}_4\text{EDTA}$  (pH 4,6) versetzt und 90 min im Überkopfschüttler extrahiert. Anschließend wurde 3 min bei  $4200 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  zentrifugiert, mittels Membranfilter ( $45 \mu\text{m}$ ) abfiltriert und die Probe in eine säuregespülte 100 ml-PE-Flasche überführt.

Um die in der Sedimentprobe verbliebene Restlösung mit den darin enthaltenen Elementen zu erfassen, wurde die Probe mit 25 ml 1m  $\text{NH}_4\text{ac}$  (pH 4,6)-Lösung versetzt, 10 min geschüttelt, zentrifugiert, erneut filtriert und die gewonnenen Filtrate vereinigt. Die Lösung wurde unter Kühlung aufbewahrt und nicht mit Säure versetzt, um eine Ausfällung von EDTA zu vermeiden.

### **5. In schlecht-kristallisierte Fe-Oxide okkludierte Fraktion**

Zur Erfassung der in schlecht-kristallisierten Fe-Oxiden okkludierten Elementanteile wurde die im Zentrifugenbecher verbliebene Probe mit 50 ml 0,2 m  $\text{NH}_4\text{Oxalat}$ -Lösung (pH 3,25) vier Stunden im Dunkeln im Überkopfschüttler extrahiert und anschließend 3 min bei  $4200 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wurde über Membranfilter abfiltriert und das Filtrat in eine säuregespülte 250 ml-PE-Flasche überführt.

Da die Eisengesamtgehalte in allen Sedimentproben deutlich über 5 % liegen, wurde dieser Extraktionsschritt wiederholt. Daran anschließend wurde in einem Waschvorgang die Probe mit 25 ml 0,2 m  $\text{NH}_4\text{Oxalat}$ -Lösung (pH 3,25) versetzt und 10 min im Dunkeln geschüttelt, danach zentrifugiert, abfiltriert und die Filtrate vereinigt. Aufgrund ihrer Lichtempfindlichkeit wurden die Extraktionslösungen gekühlt und im Dunkeln aufbewahrt.

### **6. In kristallisierte Fe-Oxide okkludierte Fraktion**

Die verbliebene Sedimentprobe wurde mit 50 ml einer Lösung aus 0,1 m Ascorbinsäure und 0,2 m  $\text{NH}_4\text{Oxalat}$ -Lösung (pH 3,25) versetzt und im Wasserbad bei  $96^\circ\text{C}$  30 min lang behandelt. Anschließend wurde sie 3 min lang mit  $4200 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  zentrifugiert und die überstehende Lösung über Membranfilter in säuregespülte 250 ml PE-Flaschen überführt. Dieser Vorgang wurde aufgrund der hohen Eisengesamtgehalte einmal wiederholt. Im anschließenden Waschvorgang wurde der Probe 25 ml 0,2 m  $\text{NH}_4\text{Oxalat}$ -Lösung (pH 3,25) zugesetzt und sie 10 min im Dunkeln geschüttelt. Die Proben wurden zentrifugiert und abfiltriert. Die vereinigten Eluate wurden aufgrund ihrer Lichtempfindlichkeit ebenfalls gekühlt und im Dunkeln aufbewahrt.

### **7. Sulfidisch gebundene Fraktion**

Die restliche Sedimentprobe wurde mit 40 ml 30 %iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (pH 2) 2 Stunden erhitzt und anschließend zur Trockene eingedampft. Die Probe wurde mit 50 ml 1 m  $\text{NH}_4$ -Acetat-Lösung (pH 2) wiederaufgenommen, 12 Stunden im Überkopfschüttler geschüttelt, 3 min bei  $4200 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  zentrifugiert und die überstehende Lösung über Membranfilter in säuregespülte 100 ml PE-Flaschen überführt.

### **8. Residual**

Um den Elementgesamtgehalt der Probe zu ermitteln, war es nicht nötig den im Extraktionsgefäß verbliebene Rest entsprechend den Vorschriften nach ZEIN & BRÜMMER 1989 mittels Königswasseraufschluss oder anderen Aufschlussverfahren zu behandeln, da die Gesamtgehalte bereits zuvor durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie ermittelt wurden. Ein entsprechendes Vorgehen ist bei SCHMID 2001 beschrieben.

## **3.7 Elementbestimmung mittels ICP-OES**

Die optische Atomemissionsspektrometrie (OES) beruht auf dem Prinzip, dass mit Hilfe einer Strahlungsquelle Analytatomen zunächst angeregt werden und unter Emission von Li-

nienstrahlung wieder in ihren energetischen Grundzustand zurückkehren. Die Wellenlängen der emittierten Linien sind elementspezifisch und die Linienintensitäten der Analytkonzentration proportional. Als Strahlungsquellen finden Bögen, Funken, Flammen und Plasmen Anwendung. Für die Analyse von Lösungen ist unter ihnen für die Emissionspektrometrie das induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasma (ICP) die wichtigste Strahlungsquelle [BROEKAERT & JABUKOWSKI 1994]. Bei dieser Methode wird das Plasma durch Übertragung der Energie eines Hochfrequenzgenerators mittels einer Induktionsspule an einen Argonstrom gebildet. Die Temperatur beträgt zwischen 5000 und 10000K. Im Gegensatz zur AAS können mit diesem Verfahren mehrere Elemente simultan bestimmt werden, gleichzeitig ist die OES jedoch im Allgemeinen nicht so nachweisstark wie die AAS [FIFIELD & KEALEY 1990].

Die Elemente wurden mit dem ICP-Cirros der Firma Spectro unter Verwendung eines Cross-flow-Zerstäubers simultan bestimmt. Als Plasmabrenner wurde eine Torch mit Zusatzgasanschluss verwendet um Salzablagerungen aus den Lösungen zu verhindern. Die Plasmabedingungen sind nachfolgend aufgeführt; die verwendeten Linien und Nachweisgrenzen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Plasmaleistung: 1400 W  
 Kühlgas: 15 l/min (Argon)  
 Hilfgas: 0,7 l/min (Argon)  
 Zerstäubergas 1 l/min (Argon)  
 Zusatzgas 0,8 l/min (Argon)

Tabelle 7: Nachweisgrenzen [mg/l] und Linien für die Elementbestimmung der Extraktionslösungen nach dem Verfahren der sequentiellen Extraktion nach Zeien & Brümmer 1989.

Element	Linie [nm]	1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion	4. Fraktion	5. Fraktion	6. Fraktion	7. Fraktion
As	189,042	0,05	0,05	0,05	0,5	0,2	0,15	0,05
Cd	226,502	0,005	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Cr	267,716	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,025
Cu	324,754	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02
Ni	341,476	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,05	0,02
Pb	220,353	0,01	0,01	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05
Zn	213,856	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02

Fraktionen: 1: mobile F., 2: leicht nachlieferbare F., 3: an Manganoxiden gebunden., 4: an organische Substanz gebunden, 5: an amorphe Eisenoxide gebunden, 6: an gut kristallisierte Eisenoxide gebunden, 7: an Sulfide gebunden, 8: Residual.

### 3.8 Radiometrische Altersbestimmung

Die Bestimmung der radiometrischen Aktivitäten des  $^{137}\text{Cs}$  erfolgte mittels  $\gamma$ -Spektrometrie. Dabei wird die emittierte  $\gamma$ -Strahlung von Halbleiterdetektoren erfasst und in ein Pulshöhenspektrum umgewandelt. Die Gammaspektren mit den entsprechenden

Aktivitätskonzentrationen werden über eine Energie- und Ausbeutekalibration erhalten. Die Kalibrierung erfolgte mit dem Standardreferenzmaterial

Die Altersbestimmungen und radiometrischen Messungen erfolgten für die Kerne Urft (U3) und Harkortsee (H7) im mineralogischen Institut der Universität Köln durch Herrn Dr. Weckwerth. Die Daten für den Kern Echthausen (E2) wurden im Labor der Universität Essen bestimmt. Die Vorgehensweise für die Messungen im Institut der Universität Köln wurde in den Anhang gestellt. Details zur Altersbestimmung finden sich bei WECKWERTH 2003.

Bestimmung von  $^{137}\text{Cs}$ :

Es wurden ca. 10g Probe in ein 50 cm<sup>3</sup> großes PP-Rundgefäß eingewogen und das Gefäß verschlossen. Die Aktivität wurde 3 Tage gemessen und bei 661,66 keV ausgewertet.

Bestimmung von  $^{210}\text{Pb}$ :

Die Bestimmungen für die Proben Echthausen erfolgte analog des Verfahrens, welches durch Herrn Dr. Weckwerth an der Universität Köln angewendet wurde (s. Anhang) [REGIER 2002]. Zur Bestimmung der  $^{210}\text{Pb}$ -Aktivität wurden 10g der Probe in o.g. Rundgefäß verbracht, das Gefäß verschlossen und mit radondichter Folie luftdicht versiegelt um eine Gleichgewichtseinstellung zwischen  $^{226}\text{Ra}$  und seinen Tochternukliden zu erreichen. Nach 14 Tagen wurde die Aktivität der Proben 200000 s lang gemessen. Es zeigte sich jedoch, dass die verfügbare Probenmenge (10g) zu gering war, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Die ermittelten  $^{210}\text{Pb}$ -Aktivitäten unterlagen sehr großen Schwankungen. Zumeist lagen die Vertrauensbereiche von  $2\sigma$  bei 70 bis 120 % des Messwertes, sodass die gewonnenen Daten nicht weiter verwendet wurden.

### 3.9 Fehlerbetrachtung

Fehler für die Bestimmung der Gesamtgehalte

Der Fehler für die Bestimmung der Elementgesamtgehalte mittels RFA setzt sich aus den statistischen Fehlern für die Messung und der Einwaage der Probe, sowie aus den systematischen Fehlern zusammen. Hierzu gehören Fehler bei der Entnahme der Probe, Fehler durch nicht vollständige Homogenisierung von Verdünnungsmaterial und Probe, sowie mögliche Entmischungsvorgänge während der Tablettenpressung.

Der Zufallsfehler (statistischer Fehler) besteht aus dem Fehler der Waage (= 0,0025%) und dem Messfehler des Spektrometers. Zur Bestimmung des durchschnittlichen Spektrometerfehlers wurden für verschiedene Elemente stichprobenartig die relativen Fehler, die das Spektrometer angibt, aufaddiert und das arithmetische Mittel gebildet. Die Minimalfehler lagen hierbei bei 0,7%, die Maximalfehler bei 5,2 %. Als durchschnittlicher Messfehler ergab sich ein Wert von 2,9%. Gegenüber diesem Messfehler ist der Fehler der Einwaage zu vernachlässigen, sodass sich der Gesamtfehler der Messungen zu 2,9% ergibt.

### Fehler der Bestimmung der Elementbindungsformen

Der Fehler bei der Bestimmung der Elementbindungsanteile setzt sich aus einer Vielzahl von systematischen und statistischen Einzelfehlern in der Extraktionssequenz, bei der Elementbestimmung in den Eluatn mittels ICP, sowie bei der Bestimmung der Gesamtgehalte mittels RFA zusammen.

## 1. Fehler bei der Bestimmung der Elementkonzentration mit ICP-OES

### Zufallsfehler:

Der relative Fehler für die ICP-Bestimmung der Elementkonzentration beträgt 5%. Es handelt sich dabei um den Fehler für die Standardisierung der Kalibriergeraden für die jeweiligen untersuchten Elemente. Bei Messung der hergestellten Standardlösungen wurden Abweichungen vom Sollwert bis 5 % noch akzeptiert. Dieser Fehler überwiegt bei weitem die Fehler durch Verdünnungen, Pipettieren oder Messwiederholungen.

### Systematische Fehler:

- Verunreinigungen der Kolben, Pipetten
- Verdünnungsfehler der Standards oder Proben
- Fehler durch Messung im Flankenbereich eines Emissionsmaximums

## 2. Fehler bei der Durchführung der Extraktionssequenz

### Zufallsfehler:

Ungenauigkeit der Waage: 0,001 g auf 2 g, d.h. 0,05%

Fehler bei der Elutionsmittelzugabe: 1 ml, d.h. zwischen 2% für die erste Fraktion (50 ml Volumen) und 0,4% für die Extraktionsschritte mit 250 ml Volumen

### Systematische Fehler:

- nicht eingehaltene Elutionszeiten
- Kontamination der Gefäße
- Veränderung der Raumtemperatur während der Elution
- Verändertes Elutionsverhalten durch Zutritt von Licht im fünften und sechsten Elutionsschritt

## 3. Fehler bei der Bestimmung des Elementgesamtgehaltes.

Der Fehler für die Elementbestimmung mittels RFA wurde bereits zu 2,9% bestimmt.

### Gesamtfehler:

Der relative Gesamtfehler kann somit gemäß dem Fehlerfortpflanzungsgesetz folgendermaßen berechnet werden:

$$\sigma = \sqrt{2 \cdot 0,029^2 + 0,05^2 + 0,0005^2 + 0,004^2} = 0,065 = 6,5\%$$

Es ergibt sich ein Gesamtfehler für die einzelnen Extraktionsschritte von 6,5%.

Der Fehler für den Residual-Anteil liegt deutlich höher. Die Ursache liegt in der Art seiner Berechnung. Das Residual ergibt sich aus der Addition der in den sieben Extraktionsschritten herausgelösten Elementanteilen. Diese Summe wird von dem Gesamtgehalt subtrahiert. Problematisch ist dabei die Subtraktion im letzten Berechnungsschritt. „Von allen vier Grundrechenoperationen ist die Subtraktion bei fehlerbehafteten Zahlen besonders gefährlich, der Endfehler liegt wesentlich höher als bei den anderen Rechenoperationen“ [SACHS 1992]

Der Residualanteil wird errechnet aus:

$$\text{Fraktion 8 (Residual)} = \text{AnteilGesamtgehalt}(100\%) - \sum_{i=1-7} F_i$$

$F_i$ : Anteil an der i-ten Fraktion

$$\text{Fehler der Residualfraktion: } \sigma = \sqrt{0,029^2 + 7 * 0,065^2} = 0,174 = 17,4\%$$

Der Fehler des Residualanteils liegt mit etwa 17% fast um den Faktor drei über dem Fehler der einzelnen Extraktionsschritte.

### 3.10 Statistik

Die Benutzung moderner rechnerunterstützter Analysengeräte führt zur schnellen und präzisen Bestimmung einer Vielzahl von Elementen und Parametern und zwangsläufig zu einer außerordentlich großen Datenmenge. Hinzu kamen in diesem Fall als Ergebnis der industriehistorischen Recherche eine Vielzahl weiterer Daten, u.a. durch Benutzung der Datenbanken des Landesamtes für Statistik.

Zur Auswertung der erhobenen und ermittelten ca. 115.000 Daten mussten daher leistungsfähige Statistik- (SPSS 10.0) und Datenbankprogramme (MS Access) Verwendung finden. Es wurden die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten statistischen Daten erhoben. Ausführliche Darstellungen finden sich bei JANSEN & LAATZ (1994) und SACHS (1992).

Tabelle 8: Verwendete statistische Verfahren im Rahmen des Forschungsprojektes

Deskriptive Statistik	Median, Mittelwert, Min., Max., Standardabweichung, Fehler des Mittelwertes.
Verteilungsform	Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest
Vergleich von Stichproben	Student t-Test (Normalverteilung) U-Test (Mann & Whitney) (Keine Normalverteilung) Einfaktorielle ANOVA (Varianzanalyse)
Korrelationsanalyse	Nach Pearson (Normalverteilung) Nach Spearman und Kendall (Keine Normalverteilung)
Multivariate Statistik	Faktorenanalyse (z-transformiert mit Kaiser-Varimax-Rotation)

Die Faktorenanalyse als Element der multivariaten Statistik dient der Reduktion von vielen Variablen auf eine geringere Anzahl unabhängiger Einflussgrößen. Dabei werden die Variablen, die untereinander stark korrelieren zu einem Faktor zusammengefasst.

Die Werte der Variablen werden zunächst über eine z-Transformation standardisiert und die Pearson-Korrelationskoeffizienten berechnet. Zur Korrelationsmatrix werden die Eigenwerte und –vektoren sowie die Diagonalelemente (Kommunalitäten) bestimmt. Durch die Hauptkomponentenanalyse werden aus den Eigenwerten mit  $E > 1$  die Faktoren extrahiert und die Faktorladungen bestimmt. Die Faktorladung entspricht dem Korrelationskoeffizienten zwischen Variable und Faktor. Die eindeutige Lösung des Faktorproblems wird über die Rotation der Vektoren mittels Kaisers Varimax-Methode erzielt. Hierbei wird iterativ ein neuer Satz Komponentenachsen bestimmt, sodass möglichst viele Werte-Projektionen maximal oder Null werden.

## 4 Ergebnisse und Auswertung

### 4.1 Altersbestimmung und weitere Sedimentparameter

Zur umfassenden Beschreibung der abgelagerten Sedimentsäulen werden neben der Verteilung der beiden Korngrößenfraktionen Sand und Ton-Schluff, die Fraktion des groben Materials wird aufgrund ihres geringen Anteils ( $< 0,2\%$ ) vernachlässigt, noch folgende weitere Parameter zusammengestellt: Trockengewicht, Kohlenstoff- und Schwefelgehalt, und Verteilung der Hauptelemente Al, Ca, K und Si. Mit Hilfe der genannten Parameter können Veränderungen im Sedimentationsgeschehen erkannt werden. Die Altersbestimmungen der jeweiligen Bohrkernproben werden mit diesen Daten in Zusammenhang gesetzt.

#### 4.1.1 Urftsee

Der 80 cm lange Kern U3 aus dem Urftsee wurde im Bereich des westlichen Ufers bei RW2530491, HW5600206 im Jahr 1999 entnommen. Die Altersbestimmung der Sedimente für den Urftsee sowie den Harkortsee wurden vom Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Köln durchgeführt. Durch radiometrische Bestimmung der Aktivität der Radionuklide  $^{137}\text{Cs}$ - und  $^{210}\text{Pb}$  und Vergleich der Wasser- und TOC-Gehalte mit den Pegelständen der Urfttalsperre konnte eine zeitliche Auflösung von bis zu einem halben Jahr erreicht werden. Die Ergebnisse dieser Altersbestimmung werden im Rahmen dieser Arbeit übernommen [RÜBKAMP 2003].

Trotz 80 cm Kernlänge konnte aufgrund der hohen Sedimentationsrate im Urftsee nur Sedimente bis 1964 erreicht werden. Die Sedimentationsrate liegt zwischen 1,5 und 3 cm pro Jahr. In den Jahren 1964, 1974, 1976 und 1996 war die Talsperre wegen Arbeiten an der Staumauer weitgehend abgelassen worden. In diesen Jahren ist die Sedimentationsrate deutlich geringer.

Die oben aufgeführten Sedimentparameter sind im folgenden Abschnitt zusammenfassend dargestellt. Das Profil wurde von Frau Dipl. Geol. H. Rüßkamp, Institut für Geologie der Universität Köln aufgenommen und gezeichnet [RÜBKAMP 2003]. Die Parameter werden zusammen mit den mittleren jährlichen Pegelständen des Urftsees in Abbildung 9 dargestellt. Die Korngrößenverteilung zwischen den beiden Fraktionen Sand und Ton-Schluff sowie die Verteilung des relativen Trockengewichtes sind in Abbildung 8 dargestellt.



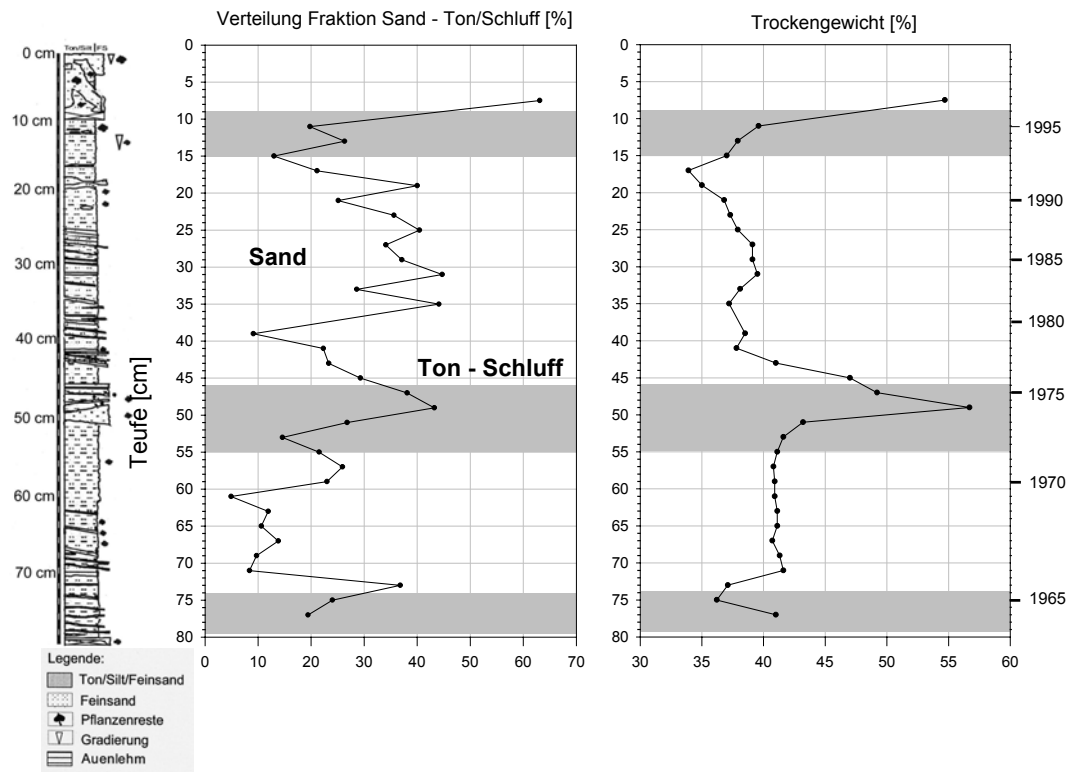


Abbildung 8: Verteilung der Korngrößenklassen Sand und Ton-Schluff sowie Trockensubstanz im Sedimentprofil Kern U3 (Urftsee) – Niedrigwasserzeiten grau unterlegt (Zeitskala nicht linear)

Der Kern U3 zeigt, abgesehen von den oberen 10 cm, eine ungestörte Schichtung. Der oberste Kernbereich ist durch Umlagerungen und Kernverlust nur bedingt zu verwenden. Der Sandanteil, der überwiegend aus Feinsand besteht, variiert zwischen 4,9 und 63% des Gesamtvolumens. In den drei Tiefenbereichen 18-37 cm, 45-53 cm und 73-74 cm ist sein Anteil mit ungefähr 40% deutlich erhöht. Dies korrespondiert hochsignifikant (Korrelationskoeffizient  $r=0,76$ ) mit den Konzentrationswerten für Silizium als Hauptbestandteil der Sandfraktion (Abbildung 9). Wie für kompakte Sandlagen typisch, sind in diesen Tiefenbereichen erhöhte relative Trockengewichte (bis 56%) feststellbar, da sandige Ablagerungen weniger Wasser speichern als tonige Sedimente. Die Sandlage wurde zu Niedrigwasserzeiten abgelagert, da bei sehr niedrigen Wasserständen erheblich höhere Strömungsgeschwindigkeit auftreten. Mit den Niedrigwasserphasen gehen auch weitere charakteristische Änderungen anderer Parameter einher: Die Gehalte von Aluminium und Kalium als Elemente, welche die Tonminerale aufbauen bzw. in ihnen gebunden sind, sowie der TC-, TOC- und Schwefelgehalt durchlaufen ein Minimum und steigen nach dem Aufstau stark an. Al und K als Bestandteile der Tonminerale werden während des Aufstaus durch die Urft in den See eingetragen und sedimentieren aufgrund der erheblich längeren Verweilzeit des Wassers schnell. Als Hauptbestandteile des Bewuchses der trocken

gefallenen Flächen finden sich Kohlenstoff und Schwefel vermehrt in den Sedimenten, die kurz nach der Wiederbefüllung eingetragen wurden.

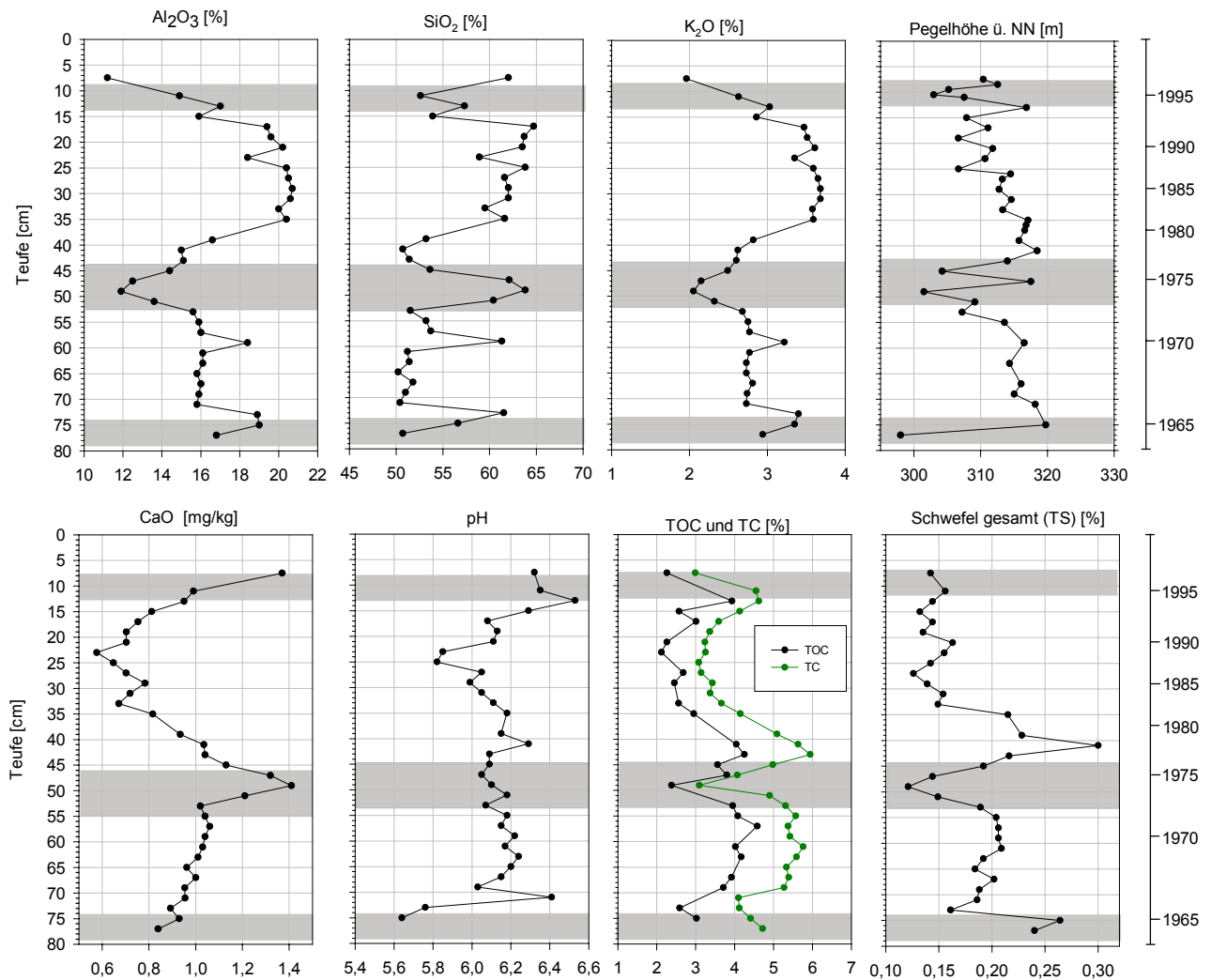


Abbildung 9: Tiefenprofil Kern U3 für die Parameter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , S, TC, TOC und pH-Wert in Beziehung zum Pegelstand des Urtsees speziell zu Niedrigwasserzeiten (grau unterlegt)

Generell weisen die Konzentrationsverläufe von Al, K und Mg (letzteres hier nicht dargestellt) über das gesamte Profil sehr große Ähnlichkeiten auf. Die Elemente sind hochsignifikant positiv miteinander korreliert ( $r$  liegt zwischen 0,90 und 0,99). Calcium verhält sich zu diesen drei Elementen gegenläufig, mit zwei Maxima in den Niedrigwasserphasen 1974-76 sowie 1996. Auffällig ist ein scharfer Peak für Si, K und Al in 58 cm Tiefe (1970), verbunden mit einer Zunahme des Anteils in der Sandfraktion. Offenbar handelt es sich hier um ein Erosionsereignis, welches durch Starkregen (z.B. am 21.2.1970) oder auch durch Schießübungen auf dem Truppenübungsplatz bedingt sein kann (Anm.: Die Schießbahnen des Truppenübungsplatzes verlaufen quer über den Urtsee und enden an Zielpunkten in der östlichen Steilwand des Sees). Durch den Beschuss kann es zu Hangrutschungen und Versturz in den See kommen mit der Folge einer anschließenden verstärkten Sedimentation.

Die Gehalte von Al und K verhalten sich auffälligerweise im Tiefenbereich zwischen 15 und 45 cm Tiefe ähnlich den Siliziumgehalten und damit invers zur Variation der Ton-

Schlufffraktion. Dies kann möglicherweise auf eine nicht vollständige Trennung der Korngrößen Sand sowie Ton-Schluff hindeuten. Da nur sehr wenig Probenmaterial für alle Untersuchungen zur Verfügung stand war nur eine Trockensiebung durchführbar. Unter der Voraussetzung, dass nicht alle Tonaggregate zerdrückt wurden, kann Material der kleineren Korngröße in der Sandfraktion verblieben sein und somit zu erhöhten Al und K-Gehalten führen.

Die Konzentrationsverläufe für TC und TOC stimmen hoch signifikant überein. Der Differenzbetrag zwischen dem organischen und dem Gesamtkohlenstoff spiegelt den Carbonat-Kohlenstoffgehalt wider. TOC und TC verlaufen invers zur Verteilung der Sandfraktion und folglich parallel zur Verteilung der Ton-Schlufffraktion. Die Werte sind maximal im Tiefenbereich zwischen 55-70 cm, in 45 cm Tiefe (= Wiederaufstau 1976) sowie in 15 cm Tiefe. Schwefel kann im Sediment in sulfidischer Form, als Sulfat oder in organischer Bindung auftreten. Der Schwefelgehalt verhält sich mit Ausnahme des oberen gestörten Kernbereiches ähnlich wie die beschriebenen Kohlenstoffgehalte, mit einem ausgeprägten Maximum kurz nach dem Wiederaufstau im Jahre 1976, welches aber um ein Jahr gegenüber dem Kohlenstoffmaximum verschoben ist. Die Korrelation zwischen S und TOC zeigt einen hochsignifikanten Zusammenhang auf dem 0,01%-Niveau an. (Abbildung 10). Ein Großteil des Schwefels dürfte demnach in der organischen Fraktion gebunden sein.

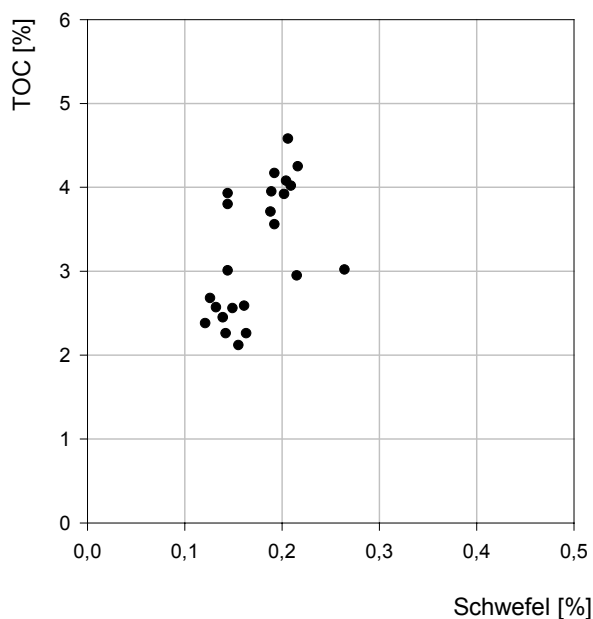


Abbildung 10: Korrelation von Schwefel zu TOC,  $r=0,59$

### Zusammenfassung:

Der Kern U 3 konnte abgesehen von den oberen 10 cm ungestört entnommen werden und spiegelt das Sedimentationsgeschehen im Einzugsbereich der Urft zwischen 1964 und 1995 wider. Wesentliche Veränderungen in der Variation der Gehalte an Hauptelementen sowie an Kohlenstoff und Schwefel sind offensichtlich auf markante Wasserstandsveränderungen der Talsperre zurückzuführen.

#### 4.1.2 Echthausen

Der Kern E2 wurde am Südufer der Aufstauung Echthausen bei RW 3424233, HW 5708426 im Jahre 1999 entnommen. Mit 120 cm Länge handelt es sich dabei um den längsten der drei untersuchten Sedimentkerne.

##### Altersbestimmung:

Die Sedimente wurden im Labor der Universität Essen radiometrisch untersucht. Die Ergebnisse der  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivität erlauben eine exakte Zuordnung der Jahre 1951 (gehäuftes Auftreten von oberirdischen Atombombentests), 1958 (1. Maximum des Atombombentestfallout), 1962 (2. Falloutmaximum), sowie 1986 (Tschernobyl-Reaktorunfall). Aufgrund der Transferzeiten ins Sediment treten die Aktivitätsmaxima der ersten drei Ereignisse jeweils ein Jahr später auf [KLÖS & SCHOCH 1993a, BRACK & STEVENS 2001]. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle A-1 in den Anhang gestellt.

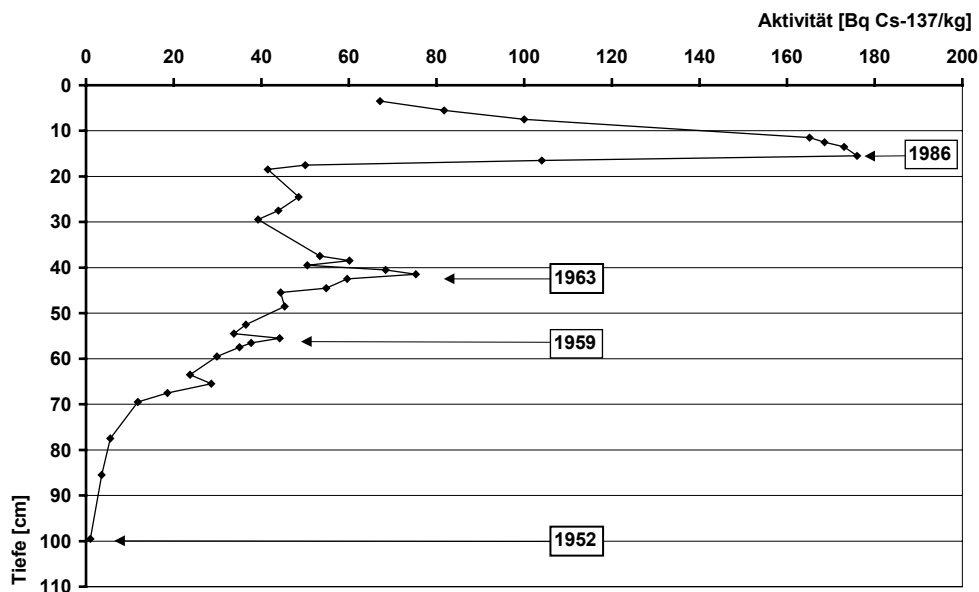


Abbildung 11:  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivität und Altersbestimmung des Sedimentprofils Echthausen (Kern E2)

Die Ergebnisse der Altersbestimmung zeigen eine kontinuierliche Veränderung der Sedimentationsrate am Bohrpunkt E2 (s. Abbildung 12), sodass ein exponentielles Sedimentationsmodell zugrunde gelegt werden kann. Während das Modell in größerer Profiltiefe die Ablagerungszeiträume gut widerspiegelt, wird jedoch der Tiefenbereich aus dem Jahr 1986 mit seinen hohen Cäsiumaktivitäten fehlerhaft erfasst. Eine Verlagerung des Cäsiums durch Lösung oder Umlagerung des Sedimentes ist aufgrund des sehr scharfen Aktivitätspeaks auszuschließen Ursache sind daher wahrscheinlich wechselnde Sedimentationsverhältnisse. Das exponentielle Modell würde daher für die 1980er Jahre zu keiner zufriedenstellenden Altersbestimmung der Sedimente führen. Aus diesem Grund wurden die Sedimentationsraten durch eine logarithmische und nach 1963 durch eine lineare Funktion annähernd beschrieben. Zwischen 1952 und 1959 ergibt sich eine mittlere

Sedimentationsrate von ca. 7 cm/a, zwischen 1959 und 1963 eine Rate von 2,3 cm/a, zwischen 1963 und 1986 von 0,96 cm/a und zwischen 1986 und 1999 von 0,76 cm/a. Im Laufe der Zeit ist eine kontinuierliche Verringerung der Sedimentationsrate festzustellen. Für die Sedimente in der maximal erreichten Bohrtiefe von 120 cm im Profil E2 errechnet sich ein Ablagerungszeitpunkt von 1949.

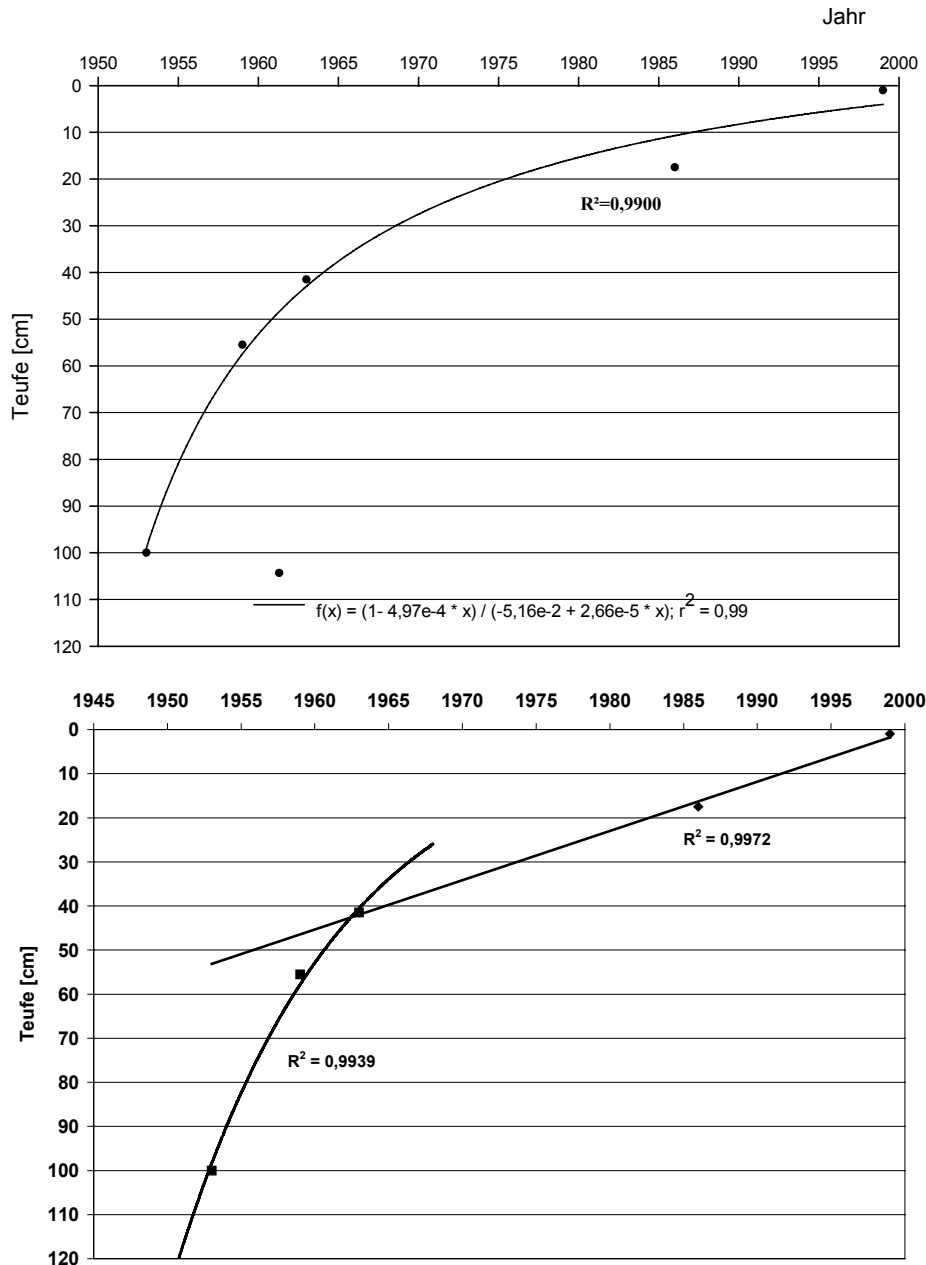


Abbildung 12: Sedimentationsmodelle für die Sedimente des Stauwehres Echthausen – exponentielles Modell (oben) und kombiniertes Modell (unten)

Ein Beleg für die stark erhöhten Sedimentationsraten am Punkt E2 lassen sich auch durch die sehr starken Schwankungen in den Metallgehalten im Zeitraum vor 1963 finden, wie sie in Abbildung 27 dargestellt werden.

Ein Vergleich der Daten des Ruhrpegels bei Neheim-Hüsten über 50 Jahre zeigt, dass der Gesamtabfluss in den 1960er und 1990er Jahren sogar höher als in den 1950er war, sodass

die erhöhten Sedimentationsraten vor 1963 nicht mit einem veränderten Abflussverhalten der Ruhr begründet werden können. Entsprechend hat auch der Neubau der Hennetalsperre 1955 keine feststellbaren Auswirkungen auf das Sedimentationsgeschehen im Staubereich Echthausen gehabt.

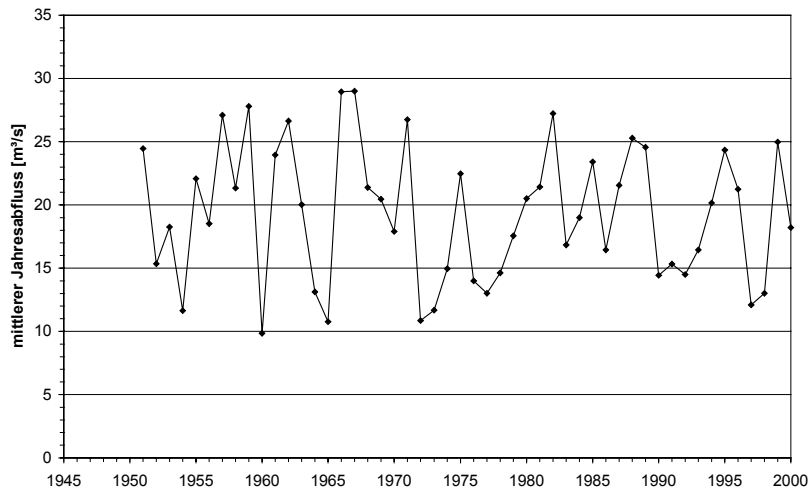


Abbildung 13: Jahresmittelwerte des Ruhrabflusses für den Pegel Neheim-Hüsten (Km: 140)

Als wahrscheinliche Ursache für die veränderten Sedimentationsraten kommt die Möhneflut von 1943 in Frage. Aufgrund der Nähe des Stausees Echthausen zur Möhnetalsperre ist es möglich, dass durch dieses erosive Ereignis der Staubereich von jüngeren Sedimenten geräumt wurde. In diesem Staubecken wird Material zunächst mit erhöhter Sedimentationsrate abgelagert. Je stärker das Flussbett mit Sedimenten aufgefüllt ist umso stärker sinkt die Sedimentationsrate ab.

### **Sedimentparameter:**

Die Ergebnisse für die untersuchten Sedimentparameter des Kerns E2 sind in den Abbildungen 14 bis 16 zusammengefasst.

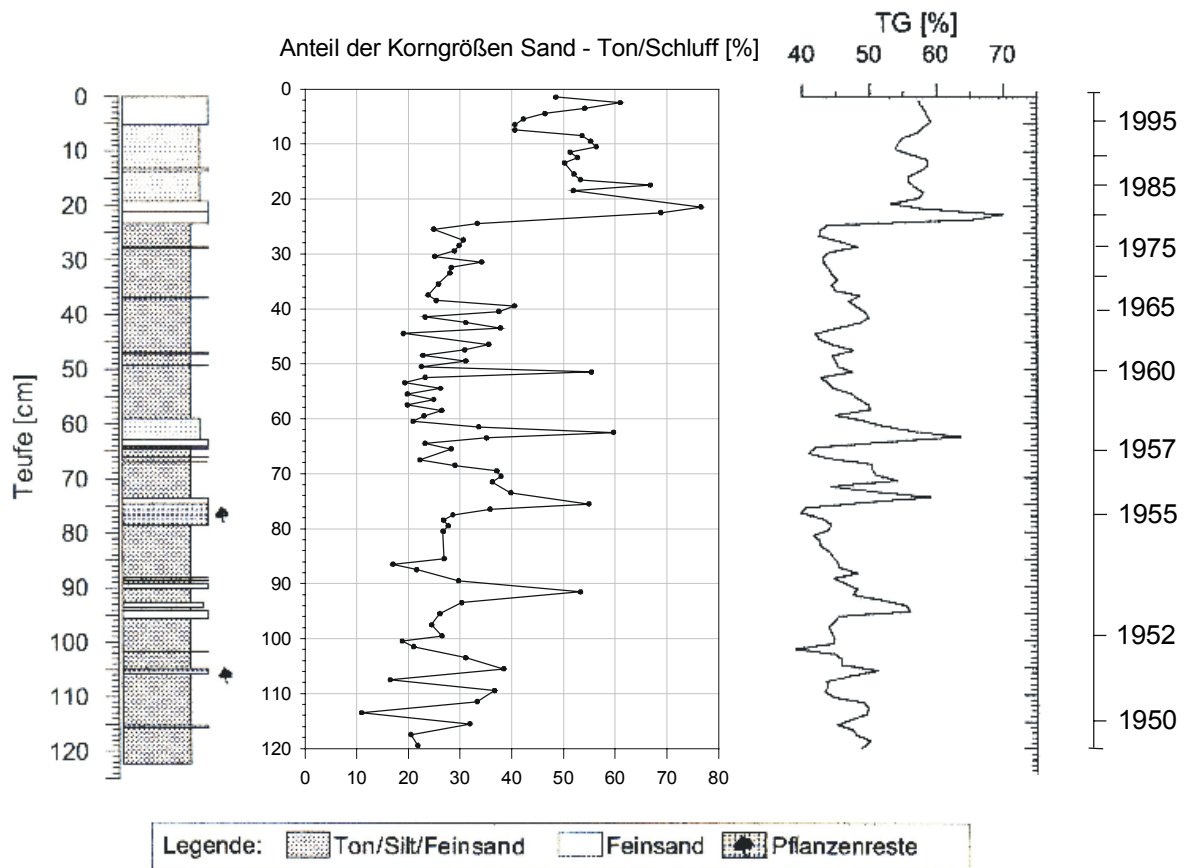


Abbildung 14: Verteilung der Korngrößenklassen Sand und Ton-Schluff sowie des Trockengewichts im Sedimentprofil Kern E2 (Profilzeichnung und Trockengewicht aus REGIER 2002).

Die Sedimente des Kerns E2 zeigen eine zweigeteilte Entwicklung. In den oberen 24 cm ist der Sandgehalt gegenüber dem restlichen Kern deutlich erhöht. Er liegt durchschnittlich bei 50% und erreicht in einer 4 cm starken Feinsandlage zwischen 20 und 24 cm Tiefe mit 70% ein Maximum. Im Anschluss fällt der Sandgehalt stark auf durchschnittlich 25% ab, ist jedoch aufgrund von Sedimentwechseln noch einigen Schwankungen unterworfen. Kleinere Sandlagen befinden sich in 50, 60, 66-75 sowie in 90 cm Tiefe. Wie bereits für den Urfsee kern festgestellt, verlaufen auch hier die Kurven des relativen Trockengewichtes und des Siliziumgehaltes zu den Sandanteilen parallel. Der Anteil der Grobfraktion (>2mm Durchmesser) ist mit unter 0,1% zu vernachlässigen.

In den oberen Sedimentschichten verhalten sich Kalium und Aluminium als Hauptbestandteile der Ton- und Schlufffraktion in ihren Konzentrationsverläufen erwartungsgemäß invers zu den Sandgehalten. Unterhalb der Sandlage in 24 cm Tiefe gleichen sich die Silizium-, Kalium- und Aluminiumwerte jedoch wieder an, was auf eine nicht ganz vollständige Trennung von Ton-Schluff- und Sandfraktion hindeutet, wie es bereits bei tonreichen Sedimenten des Urfsees beobachtet werden konnte. Ursache dürfte auch hier die durchgeführte Trockensiebung sein, die zu einer Anreicherung von Tonaggregaten in der Sandfraktion führte.

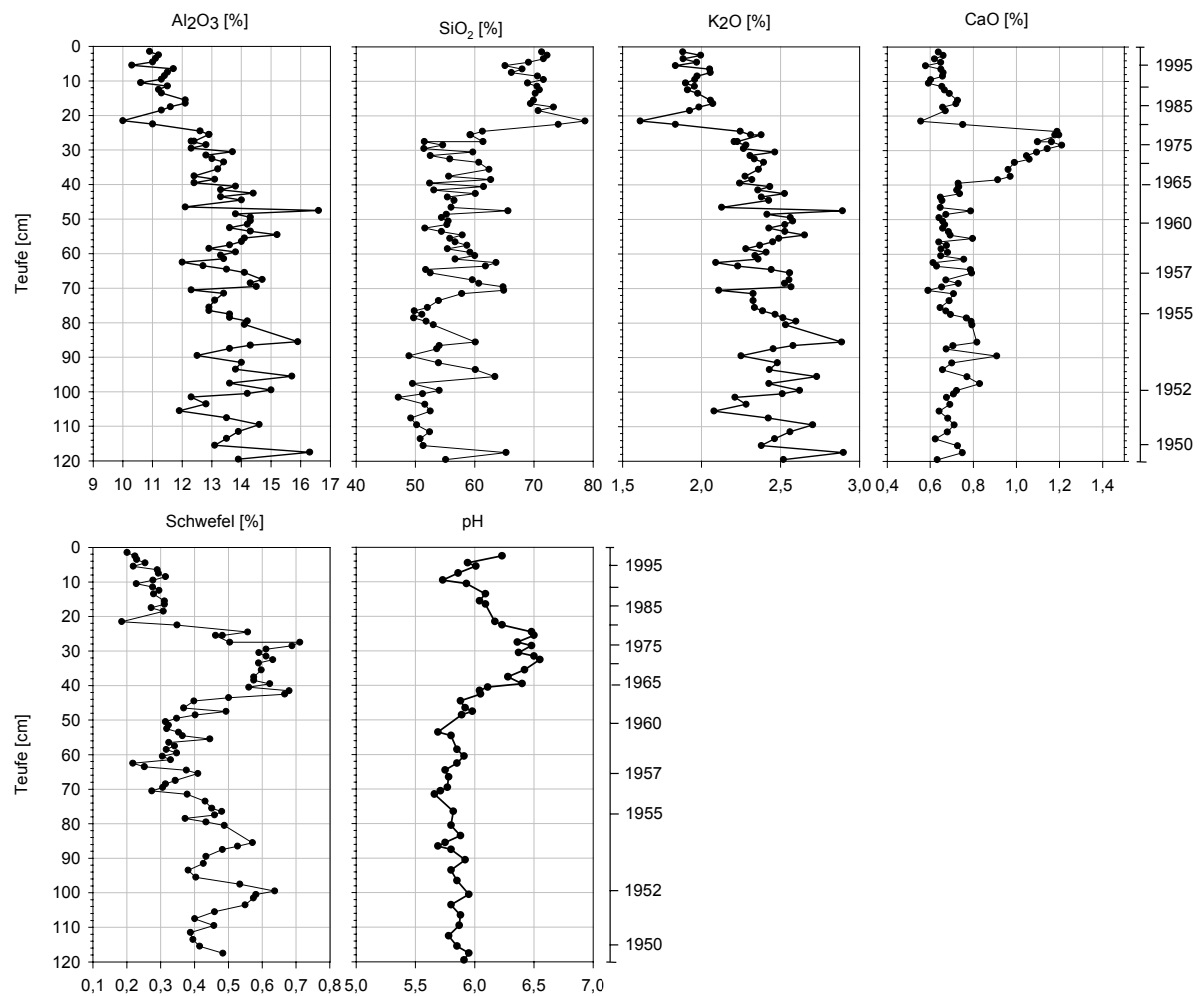
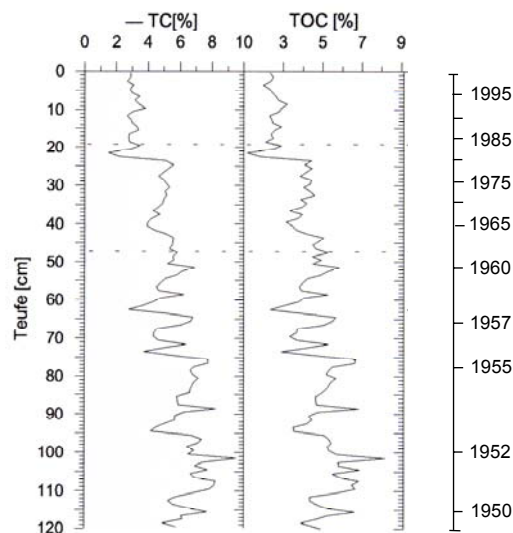
Abbildung 15: Verteilung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , S und pH im Sedimentkern E2

Abbildung 16: Verteilung von TC und TOC im Sedimentkern E2 [REGIER 2002]

Die Schwefel- und Calciumgehalte verlaufen in den oberen Sedimentschichten ebenfalls ähnlich den Werten von Al und K. In der Sandlage sind die Werte vergleichsweise niedrig



und steigen unterhalb 24 cm Tiefe auf maximale Werte an. Auf diesem hohen Niveau verbleiben sie bis in 42 cm Tiefe und sinken danach stark ab. Der Schwefelgehalt steigt mit zunehmender Tiefe wieder an, während der Calciumgehalt sich nicht mehr wesentlich ändert.

Der Verlauf der pH-Werte entspricht dem Verlauf der Calciumwerte und erreicht Maximalwerte von 6,6 in einer Tiefe zwischen 24 und 42 cm. In den obersten Sedimentschichten steigt der pH-Wert nochmals auf 6,3 an.

Die TC- und TOC-Gehalte sind in der Sandlage des oberen Kernbereiches minimal mit 3% (TC) bzw. 2,5% (TOC). Mit dem Übergang in den tonig-schluffigen Bereich steigen sie dann stark an und nehmen bis auf einen maximalen TC-Gehalt von 10 % bzw. maximalen TOC-Gehalt von 8% zu. Wie auch bei den anderen Parametern festzustellen, sind die Werte teilweise großen Schwankungen ausgesetzt. Abbildung 17 verdeutlicht, dass es im Sedimentabschnitt 0-19 cm einen engen Zusammenhang zwischen den Schwefel- und TOC-Gehalten gibt, während in den anderen beiden Abschnitten die Korrelation deutlich schlechter wird. Dies deutet auf unterschiedliche Bindungsformen und Eintragswege hin.

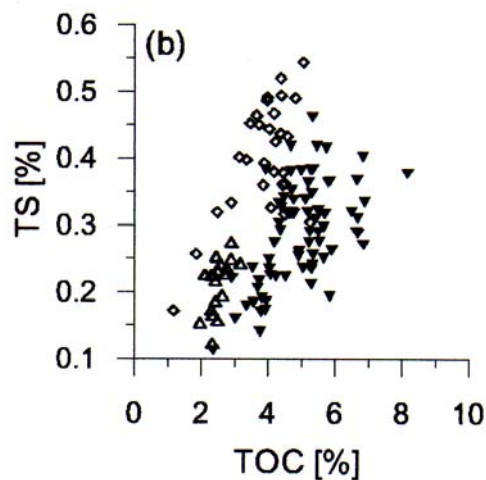


Abbildung 17: Korrelation zwischen TOC und S für die Sedimentabschnitte 0-19 cm ( $\triangle$ ), 19-49 ( $\diamond$ ) sowie, 49-120 cm ( $\blacktriangledown$ )[REGIER 2002]

### Zusammenfassung:

Der längste Kern konnte mit 120 cm im Stauwehr Echthausen entnommen werden. Der Kern ist ungestört und spiegelt das Sedimentationsgeschehen zwischen 1949 und 1999 wider. Die Sedimentationsraten verringern sich im Laufe der 50 Jahre zunehmend. Besonders hoch ist sie zwischen 1952 bis 1959 mit 7 cm pro Jahr. In den obersten Kernbereichen sinkt die Rate bis auf 0,8 cm/Jahr ab. Die starken Schwankungen der untersuchten Parameter sind im unteren Kernbereich wahrscheinlich auf jahreszeitlich bedingte Sedimentationsveränderungen zurückzuführen. Im obersten Kernbereich seit 1980 (24 cm) ändern sich die Ablagerungsbedingungen. Es ist eine verstärkte Sedimentation von Sand festzustellen, gleichfalls ändern sich alle anderen untersuchten Parameter drastisch. Da kein besonderes Hochwasserereignis in diesem Zeitraum zu beobachten war, können auch anthropogene Ursachen für die Beobachtung vorliegen.

### 4.1.3 Harkortsee

Die Probennahme des Kerns H7 erfolgte an der Prallhangseite des Harkortsees bei RW 2597570, HW 5696662. Bereits nach 43,5 cm wurde bei dem 93 cm langen Profilkern der deutlich anders gefärbte und kompakte braune Auenlehm aus der Zeit vor dem Aufstau erbohrt, sodass sich im Vergleich zu den anderen Sedimentprofilen U3 und E2 eine vergleichsweise geringe Sedimentationsrate (s.u.) ergibt. Die Ergebnisse der radiometrischen Altersbestimmung der Harkortseesedimente des Kerns H7 sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

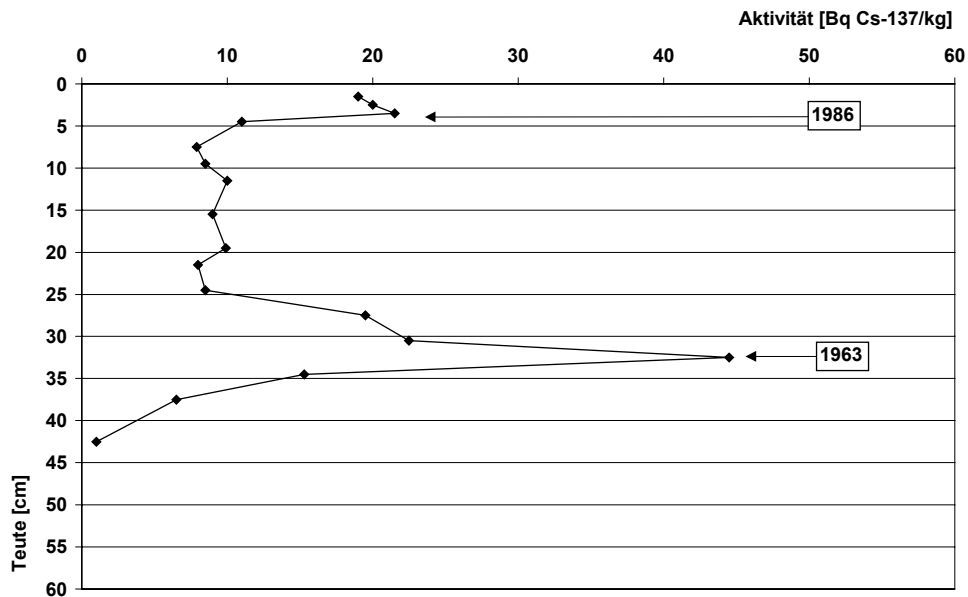


Abbildung 18:  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivität und Altersbestimmung der Sedimente des Kerns H7 [verändert nach REGIER 2002]

Die  $^{137}\text{Cs}$ -Datierung ergibt für die Tiefen 32,5 cm das Jahr 1963 und für 4,5 cm das Jahr 1986. Der  $^{137}\text{Cs}$ -Peak von 1986 ist im oberen Bereich abgeschnitten, was entweder auf Erosion oder Verlust bei der Probennahme zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der  $^{210}\text{Pb}$ -Bestimmung konnten nicht verwendet werden, da keine exponentielle Abnahme der Aktivität sondern schwankende Werte mit großen Fehlern gemessen wurden [REGIER 2002]. Eine Altersbestimmung des Auenlehms konnte daher nicht vorgenommen werden. Unter Berücksichtigung der sedimentologischen Daten handelt es sich beim Übergang des Seesedimentes zum Auenlehm wahrscheinlich nicht um den Zeitraum des Einstaus im Jahre 1931. Vielmehr muss von einer Schichtlücke, hervorgerufen durch ein erosives Ereignis nach dem Aufstau ausgegangen werden. Hierfür spricht, dass die Lage grobklastischer Sedimente als Resultat der Möhnekatastrophe im Jahr 1943 (sog. „Möhnelage“, beschrieben für den Baldeysee durch NEUMANN-MAHLKAU & NIEHAUS (1984)) im Harkortseesediment nicht zu finden ist. Ablagerungen dieses Ereignisses fanden sich jedoch im 5 km ruhraufwärts gelegenen Hengsteysee [IMHOFF 1990]. Die These weiter unterstützend finden sich, wie für ein erosives Ereignis und der darauffolgenden Sedimentation typisch, im fraglichen Profilbereich erhöhte Gehalte der Elemente Al, Ti, K und Mg (s. Abbildung 20 sowie Tabelle A-5 im Anhang) [MATSCULLAT et al. 1994].

Es ist daher davon auszugehen, dass 1943 auf der Prallhangseite des Harkortsees Sedimente bis in eine nicht näher zu bestimmende Tiefe, möglicherweise auch bis in den Auenlembereich erodiert wurden.

Zur Altersbestimmung des gesamten Profils wurden von REGIER (2002) die Werte zwischen den Jahren 1943, 1963 sowie 1986 linear interpoliert. Es ergeben sich daraus mittlere Sedimentationsraten von ca. 0,5 cm/a im tieferen und 1,2 cm/a im oberen Kernbereich. Der Anstieg des relativen Trockengewichtes mit zunehmender Tiefe ist wahrscheinlich auf eine erhöhte Kompaktion des Sedimentes zurückzuführen, sodass die reale Sedimentationsrate über dem festgestellten Wert von 0,5 cm/a gelegen haben dürfte (s. Abbildung 19). Diese Kompaktion konnte bei der Altersbestimmung nicht berücksichtigt werden. Es ist daher davon auszugehen, dass die Datierung der tieferen Sedimentschichten mit einem größeren Fehler behaftet ist.

Im Vergleich zu den anderen Stauseen ist die Sedimentationsrate im Harkortsee allgemein geringer. Dies ist durch die Besonderheiten der Probennahmestelle zu erklären. Die ausgewählte Prallhangseite mit ihrer erhöhten Fließgeschwindigkeit lässt generell geringere Partikelmengen zur Ablagerung kommen als dies bei einem Gleithang der Fall wäre. Zum Zweiten wurde der Kern H7 im hinteren Drittel des Sees in der Nähe des Wehres entnommen. Der Großteil des durch die Ruhr mitgeführten Materials wird jedoch bereits beim Eintritt in den See sedimentiert, wenn sich die Fließgeschwindigkeit stark reduziert. [BEZIRKSREGIERUNG ARNSBERG 1998].

### **Sedimentparameter**

Das Profil des 93 cm langen Kerns H7, die Verteilung zwischen den Korngrößen Sand und Ton/Schluff, sowie der Anteil der Trockensubstanz sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

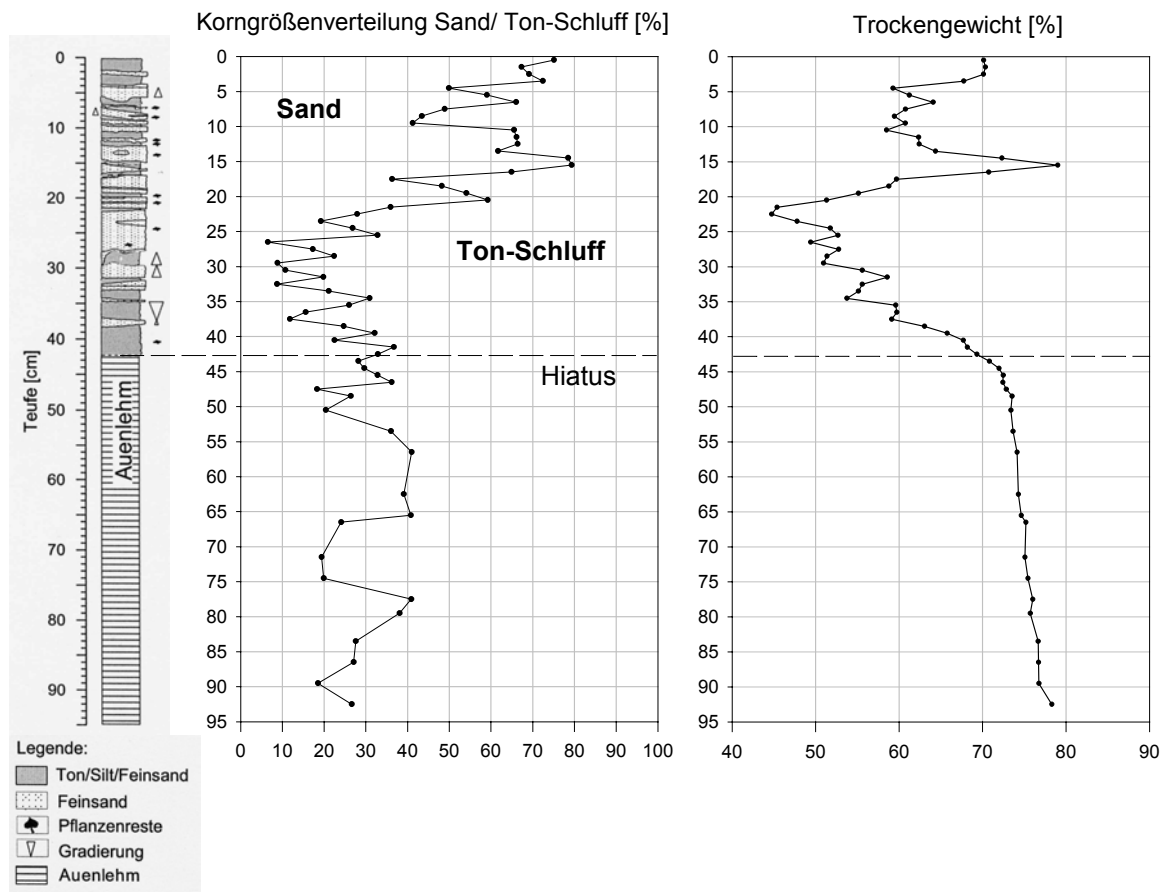


Abbildung 19: Säulenprofil, Verteilung der Korngrößen und Anteil des Trockengewichtes im Kern H7

Die Verteilung der beiden Korngrößenfraktionen lässt eine deutliche Anreicherung der Sandfraktion in den oberen 25 cm des Profils erkennen. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um Feinsand, welcher in einer Sandlage in 15 cm Tiefe einen Massenanteil von bis zu 80% erreicht. Erst unterhalb von 25 cm Tiefe verringert sich der Anteil zunächst auf unter 10%, steigt dann aber mit zunehmender Tiefe wieder bis auf 30% an. Im Durchschnitt besteht das Sediment zu 40% aus Sand und zu 60% aus Ton-Schluff. Der Anteil der Grobfraktion ( $>2$  mm Durchmesser) ist mit unter 0,1% zu vernachlässigen.

Das Trockengewicht korreliert im oberen Profilbereich bis in 25 cm Tiefe mit dem Sandgehalt, und steigt anschließend im Tiefenbereich zwischen 25 und 45 cm Tiefe aufgrund der zunehmenden Kompaktion des Sedimentes auf ein Maximum an. Im sehr kompakten ehemaligen Auenboden verbleibt das relative Trockengewicht konstant auf einem Wert von 78%. Die Sandanreicherung im oberen Kernbereich deutet auf eine relativ große Sedimentfüllung des Stauraumes Harkortsee hin. Durch die Platznahme der Sedimente steigt die Fließgeschwindigkeit des Wassers im See an, sodass auch größere Partikel weit in den See bis zur Probennahmestelle verfrachtet wurden. Eine gleiche Beobachtung wird auch von NIEHAUS (1981) bei der Untersuchung von Sedimenten des Baldeneysees gemacht. Der Harkortsee wurde inzwischen aufgrund der hohen Sedimentfüllung ausgebaggert [BEZIRKSREGIERUNG ARNSBERG 1998]. Die weiteren Parameter sind in der nachfolgenden Abbildung zusammengestellt. Aus Gründen der

Übersichtlichkeit und der geringen Aussagekraft wurde auf eine Darstellung der Daten für eine Tiefe unter 50 cm verzichtet.

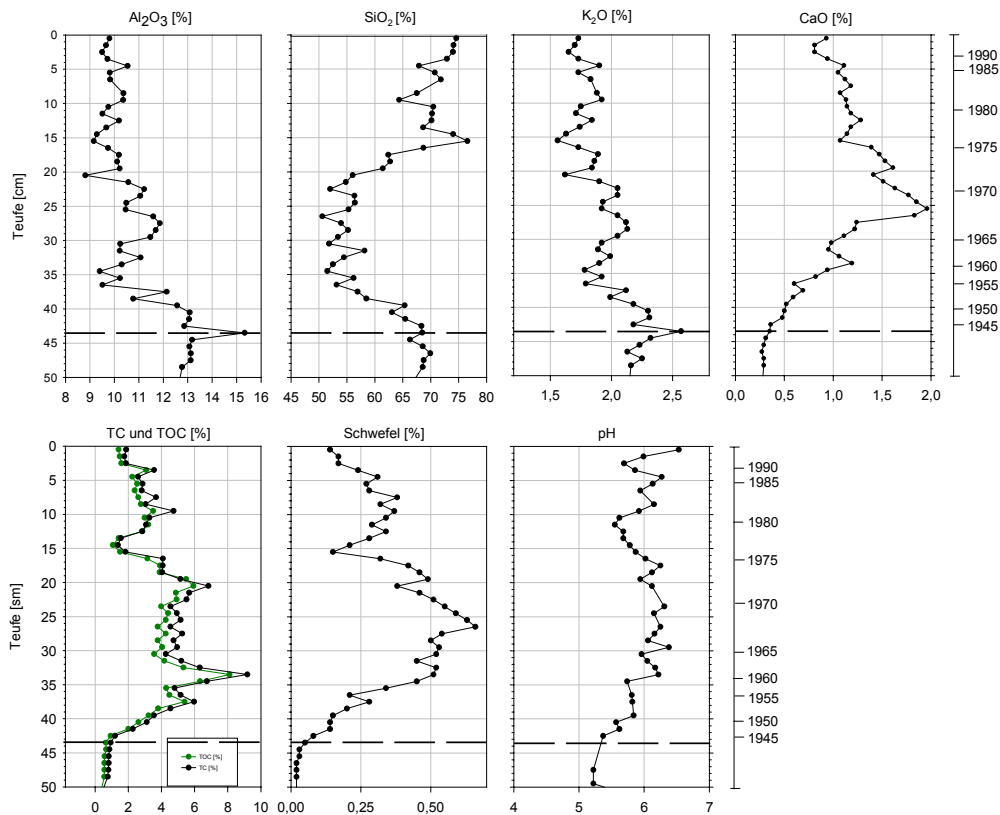


Abbildung 20: Konzentrationsverläufe für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , Schwefel, TC, TOC sowie  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  im Kern H7

Wie auch bei den anderen untersuchten Seesedimenten existiert eine enge Korrelation der Anteile der Sandfraktion mit dem Siliziumgehalt. Die Konzentrationen von Kalium und Aluminium verhalten sich in den oberen 25 cm erwartungsgemäß gegenläufig zu den Siliziumkonzentrationen. Unterhalb dieser Sandlage verlaufen sie jedoch entsprechend den Siliziumgehalten. Möglicherweise beruht diese Beobachtung zum Teil auf einer nicht ganz vollständigen Trennung der Korngrößenfraktionen, wie sie auch für tonreichere Sedimente der anderen Stauseen beobachtet wurde. Eine weitere Ursache für die verhältnismäßig niedrigen Aluminium- aber auch Siliziumgehalte zwischen 20 und 40 cm Tiefe ist der starke Eintrag von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ca. 8-10%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ca. 4%) und organischer Substanz (ca. 5-8%) (s. Abbildung 33). Diese ungewöhnlich hohen Konzentrationen deuten auf ein sehr stark anthropogen beeinflusstes Sediment hin.

Auffällig ist der bereits erwähnte Peak der Hauptelemente, mit Ausnahme von Calcium, bei 43,5 cm, der zum Hiatus überleitet. Ursache hierfür ist das Möhneereignis mit zunächst erosivem Charakter und anschließender Sedimentation.

Die Konzentrationen für Calcium und Schwefel sind hoch signifikant miteinander korreliert ( $R^2=0,84$ ). Für beide Elemente kann bis zu einer Tiefe von ca. 25 cm ein Anstieg der Konzentrationen festgestellt werden; Eine Ausnahme bildet der Bereich der Sandlage in 15 cm Tiefe. Unterhalb von 25 cm fallen die Gehalte beider Elemente auf 5% (Schwefel) bzw.

15% (Calcium) ihres Maximalwertes ab. Auch TOC und TC sind sehr eng miteinander korreliert. Von 50 cm Tiefe ausgehend steigen die Werte stetig auf ein Maximum von fast 8% in 35 cm Tiefe und fallen oberhalb davon auf durchschnittlich 4% ab. Ein weiteres Maximum existiert in ca. 20 cm Tiefe (6%). Das Minimum in 15 cm von 1% lässt sich auf die beschriebene Sandlage zurückführen. Auffällig ist der Zusammenhang zwischen dem TOC- und Schwefelgehalt, der jedoch nicht für alle Tiefenbereiche zu beobachten ist. Ein sehr enger Zusammenhang besteht zwischen den beiden Spezies für den Bereich zwischen 36,5 und 50 cm Tiefe, sowie für die oberen 19 cm. Keine Korrelation besteht hingegen für den dazwischen liegenden Tiefenbereich. Es ist davon auszugehen, dass hier eine Veränderung in den Eintragswegen vorliegt, der wahrscheinlich anthropogenen Ursprungs ist.

Die pH-Werte der Proben fallen von den oberen Sedimentschichten an ohne große Schwankungen bis zur Tiefe von 50 cm von 6,5 auf 5,2 ab. Der pH Wert zeigt keine Korrelation zu einem der betrachteten Sedimentparameter.

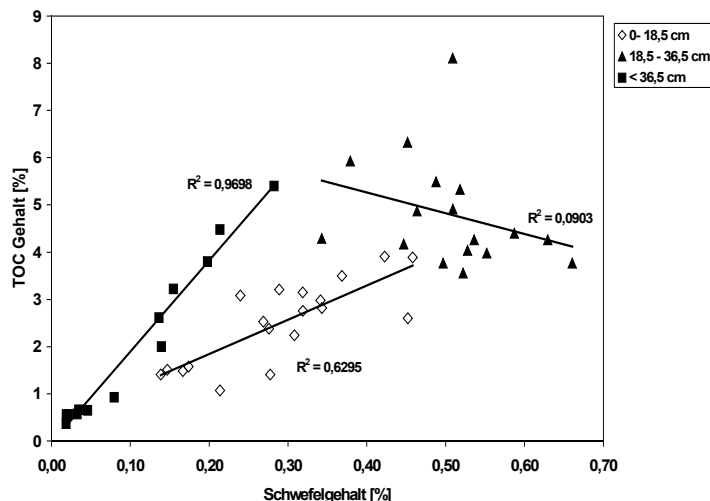


Abbildung 21: Zusammenhang zwischen Schwefel und TOC für verschiedene Tiefenbereiche im Kern H7

### Zusammenfassung:

Mit der Bohrung H7 wurden Seesedimente des Ablagerungszeitraumes zwischen 1999 und 1943 erfasst. Durch das Möhneereignis wurden ältere Seesedimente sowie möglicherweise ein Teil des ehemaligen Auenbodens erodiert. Die durchschnittlichen Sedimentationsraten liegen zwischen 0,5 und 1,2 cm/ Jahr. Aufgrund der starken Auffüllung des Sees mit Sedimenten nimmt der Sandanteil im oberen Profilbereich des ungestörten Kerns stark zu. Sehr hohe Einträge an organischer Substanz, Schwefel, Eisen und Phosphor seit Mitte der 1950er Jahre bis Mitte der 1970er Jahre beruhen wahrscheinlich auf anthropogene Einträgen.

## **4.2 Entwicklung der Schwermetallgesamtgehalte**

Zum besseren Vergleich der Entwicklung der Schwermetallgesamtgehalte in den untersuchten Stauseen bzw. zur Darstellung deren Beziehung zu den regionalen Wirtschaftsdaten in Kapitel 5 werden die Elementgesamtgehalte in den nachfolgenden Kapiteln mit den Ergebnissen der Altersbestimmung in Bezug gesetzt. Das bedeutet, dass die Tiefenskalierung in allen folgenden Darstellungen durch eine Zeitskala ersetzt wird.

Eine Normierung der Elementgehalte zum Ausgleich von Korngrößeneffekten, wie von FÖRSTNER (1989) beschrieben, wurde nicht durchgeführt. Üblicherweise wird der Einfluss der Korngrößenzusammensetzung auf die Elementgehalte durch Normierung auf ein konservatives Element (Al, Sc, Ti) ausgeglichen [SUTHERLAND 2000, LEE et al. 1994]. Die Untersuchung der Schwermetallgehalte der beiden Korngrößenfraktionen ergab jedoch, dass nur für wenige Elemente signifikante Konzentrationsunterschiede zwischen den Fraktionen existieren und somit ein Korngrößeneffekt auszuschließen ist. Für die wenigen Elemente, die in einer der beiden Fraktionen signifikant angereichert sind, konnten nach Normierung keine Veränderungen in den Konzentrationsverläufen festgestellt werden, sodass auch in diesen Fällen auf diese Maßnahme verzichtet werden konnte.

### **4.2.1 Urftsee**

Die Ergebnisse der Entwicklung der Schwermetall- und Metalloidgehaltgehalte des Zeitraumes von 1964 bis 1999 für den Kern U3 ist in Abbildung 22 dargestellt. Als Tracer für anthropogene Einflüsse wurden zusätzlich die Nichtmetalle Phosphor und Brom berücksichtigt. Phosphor wird bzw. wurde überwiegend durch Düngemittel, Waschmittel und Fäkalien eingetragen, während Brom als Bestandteil von Kraftstoffadditiven Hinweise auf den Eintrag von verkehrsbürtigen Schadstoffen geben kann [HIRNER et al. 2000; DEIBMANN 1996]. Die wesentlichen statistischen Kennziffern für Haupt-, Neben- und Spurenelemente können den beiden nachfolgenden Tabellen entnommen werden. Ein Vergleich der ermittelten Schwermetallgehalte mit einer Sedimentuntersuchung des Staatlichen Umweltamtes Aachen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Dies gilt jedoch nicht für Chrom, was darauf zurückzuführen ist, dass die Ergebnisse des StUA auf einem Königswasseraufschluss beruhen, welcher gerade für Chrom meist zu Minderbefunden führt [HORNBERG & LÜER 1999, BACHMANN et al. 1998].

Die getrennte Untersuchung der Schwermetallgehalte der beiden Korngrößenfraktionen ergab eine Anreicherungstendenz der meisten Schwermetalle in der Ton-Schlufffraktion, die jedoch nach Auswertung des Student-t-Tests nicht signifikant ist. Lediglich für Thallium zeigte sich eine hoch signifikante Anreicherung in der Sandfraktion. Die Ergebnisse der Signifikanzuntersuchung wurden in den Anhang gestellt.

Tabelle 9: Statistische Kennwerte für die Hauptelemente und die Nebenelemente S und P im Kern U3 (Urftsee)

	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>MnO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>5 S</b>
Mittelwert	1,46	16,9	57,0	2,97	0,941	0,518	8,43	0,660	0,179
Median	1,38	16,1	57,0	2,82	0,954	0,464	8,29	0,670	0,174
$\sigma$	0,161	2,63	5,17	0,498	0,202	0,205	1,08	0,141	0,042
Min.	1,26	11,2	50,2	1,96	0,576	0,324	5,79	0,471	0,121
Max.	1,75	20,7	64,7	3,68	1,41	1,38	11,1	1,05	0,300

N=34, alle Werte in [%].

Tabelle 10: Statistische Kennwerte für die Spuren- und Nebenelemente im Kern U3 (Urftsee) und Vergleich mit einer Untersuchung des StUA Aachen vom 31.01.1992.

	<b>As</b>	<b>Ag</b>	<b>Br</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>V</b>
Mittelwert	25,3	1,04	13,7	3,30	124	132	92,0	517	12,49	4,04	748	2,18	581	0,848	125
Median	25,8	1,12	14,0	3,27	122	130	93,3	539	13,41	4,11	761	2,01	585	0,838	121
StUA Aachen	n.b.	n.b.	n.b.	3,20	36	144	91,2	548	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	543	n.b.	n.b.
$\sigma$	4,38	0,41	2,64	1,40	13,3	35,2	14,7	92,7	3,04	0,609	95,0	0,801	127	0,09	21,2
Min.	14,4	0,390	6,99	1,25	94,5	67,8	58,2	286	7,73	2,73	448	1,09	367	0,62	80,5
Max.	39,2	1,94	18,9	9,64	160	223	114	688	17,3	5,44	889	4,53	777	0,96	154

N=34, TiO<sub>2</sub> in [%], alle anderen in [mg/kg], n.b.: nicht bestimmt



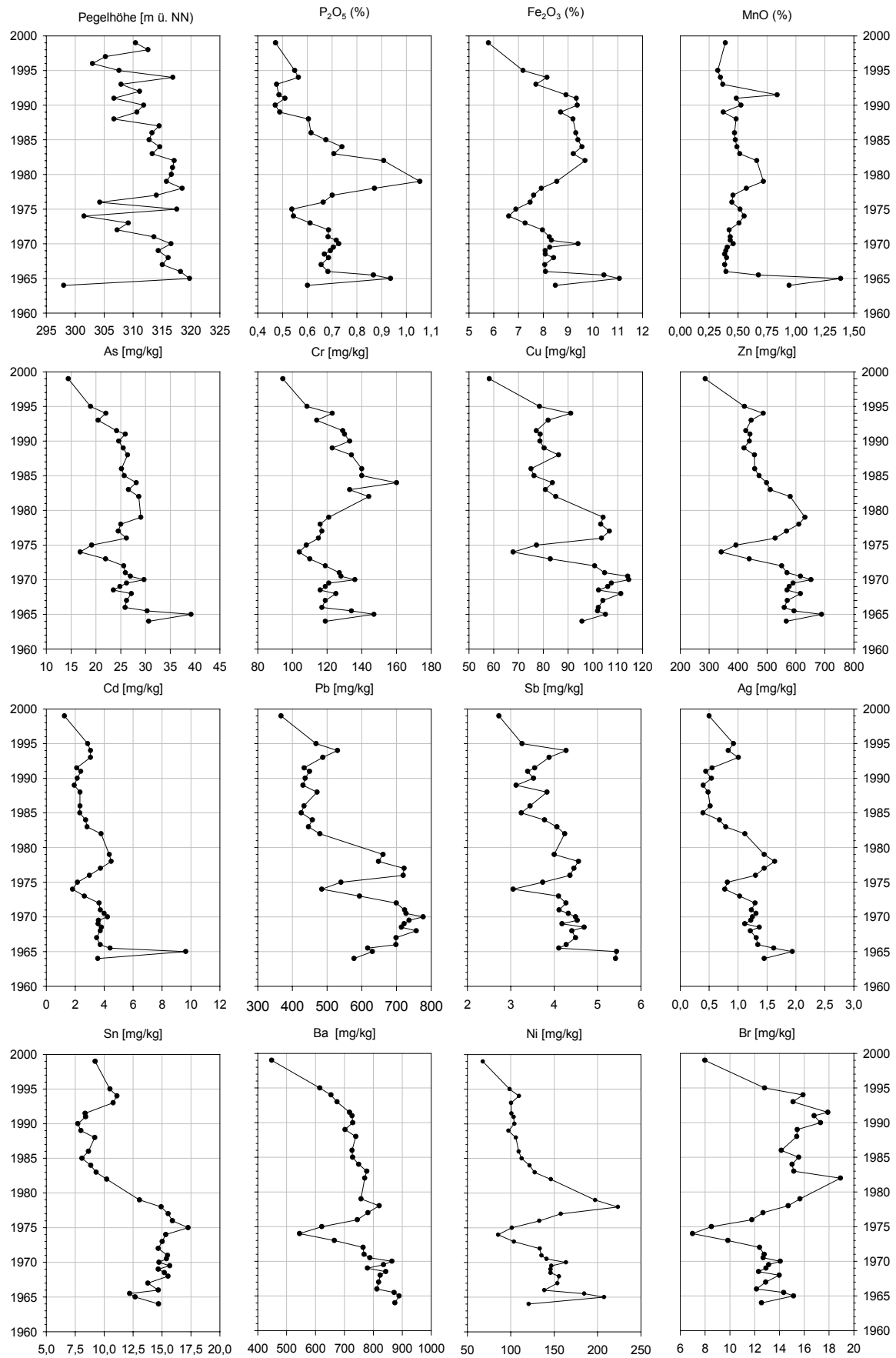


Abbildung 22: Konzentrationsprofile der Schwermetalle, Metalloide, des Phosphor und des Brom im Kern U3

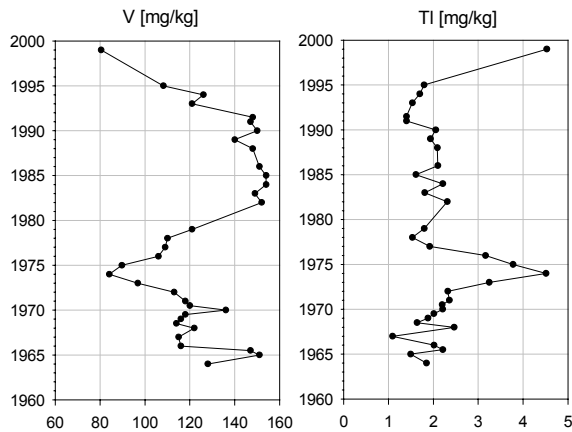


Abbildung 22-Forts.: Konzentrationsprofile der Schwermetalle, Metalloide, des Phosphor und des Brom im Kern U3

Die Konzentrationsverläufe der ermittelten Gesamtgehalte stehen, wie auch schon die Betrachtung der Hauptelemente zeigte, in einem deutlichen Zusammenhang mit den Pegelständen des Urftsees. Alle Elementkonzentrationen, mit Ausnahme von Zinn und Thallium, zeigen ein deutliches Maximum nach dem Wiederaufstau 1964, sowie ein ausgeprägtes Minimum mit einem anschließenden Konzentrationsanstieg während der Niedrigwasserphasen 1974-1976 bzw. dem darauffolgenden Aufstau. Starke Konzentrationsabnahmen können auch für die Zeit während der Leerung der Talsperre 1995 beobachtet werden. Aus den oberen Kernbereichen können hingegen keine Aussagen getroffen werden, da das Profil dort stark gestört ist. Der Zusammenhang ist beispielhaft für Zn und Pb in Abbildung 23 dargestellt. Es zeigt sich, dass ausgeprägte Pegelmaxima und –minima offenbar einen dominierenden Einfluss auf die Verteilung der Schwermetalle im Urftsee haben. Anthropogen bedingte Einflüsse auf die Schwermetalleinträge können jedoch nicht ganz ausgeschlossen werden.

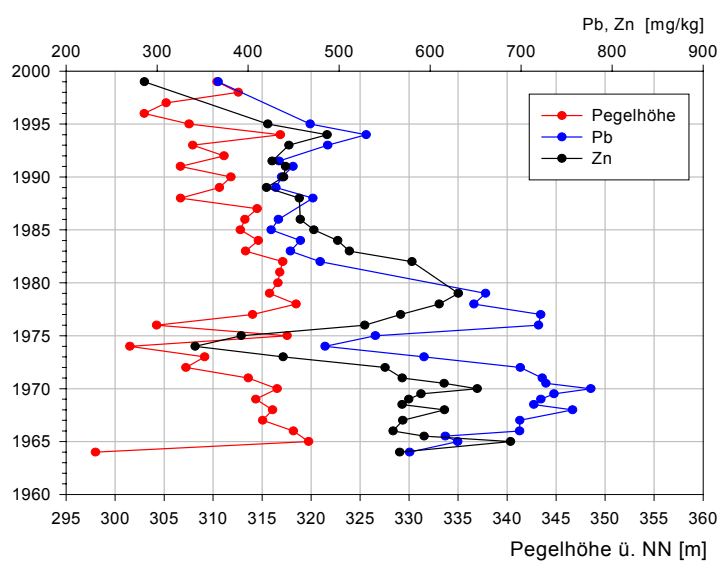


Abbildung 23: Zusammenhang zwischen Pegelhöhe Pb- und Zn-Gehalt im Kern U3

Während die meisten Elemente ähnliche Veränderungstendenzen in den Zeiten extremer Pegelstände zeigen, können für die Zwischenzeiten differenzierte Betrachtungen angestellt werden. Nach dem Wiederaufstau nehmen von 1966 bis 1970 die Konzentrationen für As, Cr, Cu, Fe, Ni, P, Pb, V und Zn zu und fallen dann bei sinkenden Pegel auf ein Minimum 1975 ab. Die Konzentrationen der Elemente Cd, Sb, Ag, Ba, Br, und Mn bleiben für den Zeitraum bis 1970 annähernd unverändert und fallen dann ebenfalls ab. Die Werte für Sn und Tl steigen hingegen bis 1975 stetig an. Zwischen dem Wiederaufstau 1976 und dem Leeren der Talsperre 1995 verhalten sich die Konzentrationskurven der Elemente Ag, Cd, Cu, Ni, Sb, Pb, Sn und Zn mit einem Maximum 1977/78, absinkenden Konzentrationen bis ca. 1985/87 und einem anschließenden Anstieg bis 1995 sehr ähnlich. As, Cr, Fe und V verhalten sich in den Konzentrationsverläufen umgekehrt und steigen zunächst bis 1980 bzw. 1984 an und sinken danach stetig wieder ab. Mittels Korrelationsanalyse lassen sich die Ähnlichkeiten der Konzentrationsverläufe der Elemente paarweise aufzeigen. Das Ergebnis wurde in den Anhang gestellt. Um die Elemente in Gruppen zusammenzufassen wurde eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt, deren Ergebnis in Tabelle 11 dargestellt ist.

Die Gesamtvarianz der Verteilung der Elementkonzentrationen lässt sich auf drei Gruppen reduzieren (s. Tabelle 11). So zeigen die Elemente der Gruppe 1 (Ti, Al, K, Sr, V, Br, Cr, Fe, Mg und in geringerem Maße auch As) eine hohe positive Korrelation zueinander, während Ca, Tl und Sn eine negative signifikante Korrelation zu den eben genannten aufweisen. Durch die Gruppe 1 kann fast die Hälfte der Gesamtvarianz erklärt werden. In Gruppe 2 sind die Elemente Sn, Zn, Cu, Ag, Ni, Sb, S, Cd, Ba, P, As und Cl positiv miteinander korreliert. Si ist negativ mit diesen Elementen korreliert. Übrig bleibt Mn mit einem Gesamtvarianzanteil von 7%. Durch diese drei Gruppen können somit 87,5% der Gesamtvarianz erklärt werden.

Tabelle 11: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Elementkonzentrationsverteilungen im Kern U3

Element	Gruppe1	Gruppe 2	Gruppe 3
Ti	0,984		
Al	0,978		
K	0,977		
Sr	0,970		
V	0,970		
Ca	-0,921		
Br	0,888		
Fe	0,859		
Cr	0,854		
Mg	0,854		
Tl	-0,710		
Sn	-0,640	0,635	
Zn		0,953	
Cu		0,929	
Ag		0,928	
Ni		0,898	
Sb		0,878	
S		0,863	
Pb		0,852	
Cd		0,828	
Ba		0,819	
P		0,746	
Si		-0,699	
As	0,562	0,686	
Cl		0,597	
Mn			0,836
Anteil der erklärten Varianzen (%)	46,5	34,0	7,0

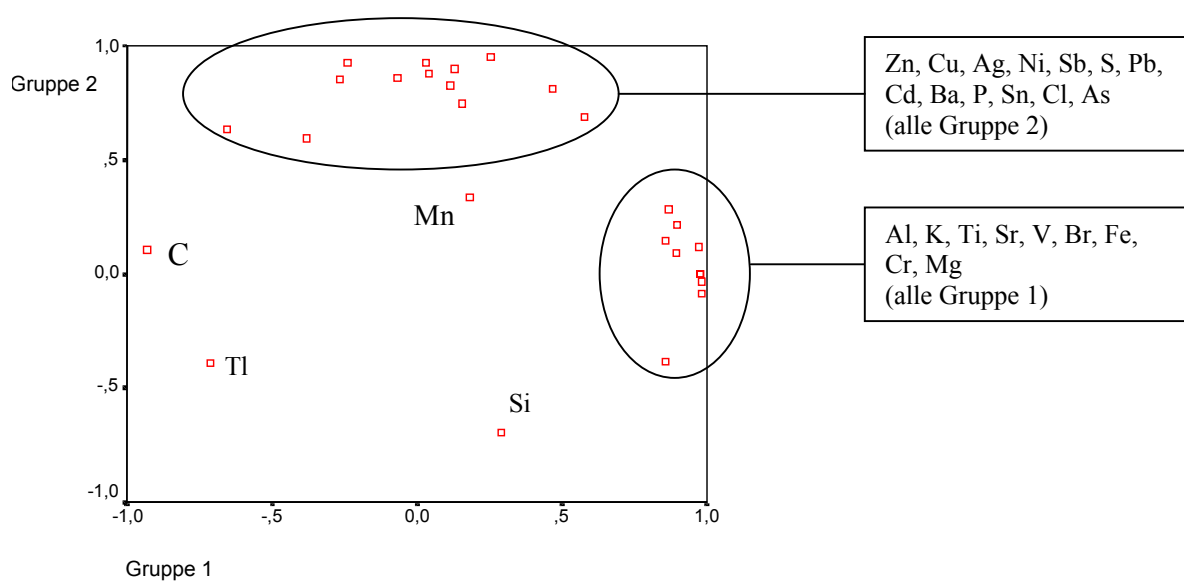


Abbildung 24: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Elementkonzentrationsverläufe im Kern U3

Über den Beobachtungszeitraum von fast vier Dekaden lassen sich abgesehen von den Auswirkungen der Pegeländerungen deutliche Veränderungen in den Belastungssituationen mit Schwermetallen und Metalloiden feststellen (s. Tabelle 12). Die Entwicklung der Konzentrationen der umweltrelevanten Schwermetalle, die in Gruppe 2 zusammengefasst wurden, zeigt einen teilweise starken Rückgang von den 1970er zu den 1980er Jahren. Für Phosphor wird nur eine starke Konzentrationsverminderung in den 1990er Jahren festgestellt. Eine Varianzanalyse belegt diese statistisch signifikanten Konzentrationsreduktionen. Allerdings unterscheiden sich die Dekadenmittelwerte der 1960er Jahre ebensowenig signifikant von den Dekadenmittelwerten der 1970er wie die Mittelwerte der 1980er von denen der 1990er Jahre. Die Schwermetallkonzentrationen der Elemente der Gruppe 1 verhalten sich hingegen anders. Hier nehmen die Konzentrationen, mit Ausnahme von Thallium in den 1980er Jahren signifikant zu.

Tabelle 12: Entwicklung der Schwermetall-, Metalloid-, P- und S-Gehalte (Dekadenmittelwerte) im Kern U3 zwischen 1964 und 1998

	Gruppe 1					Gruppe 2			
	Cr	Fe	V	Ti	Tl	As	Ag	Ba	Cd
1960er Jahre	124	8,78	125	0,841	1,85	28,2	1,40	838	4,4
1970er Jahre	118	7,84	109	0,787	2,64	24,6	1,23	738	3,4
1980er Jahre	139	9,29	150	0,942	2,01	26,6	0,62	742	2,6
1990er Jahre	119	8,06	126	0,860	2,06	21,5	0,68	652	2,4
	Gruppe 2								
	Cu	Ni	Pb	P	S	Sn	Sb	Zn	Mn
1960er Jahre	104	155	683	0,722	0,203	14,3	4,62	592	0,596
1970er Jahre	98,1	143	663	0,709	0,196	15,2	4,13	536	0,501
1980er Jahre	81,0	117	449	0,677	0,154	8,89	3,68	485	0,495
1990er Jahre	77,7	97,8	453	0,504	0,145	9,44	3,52	421	0,468

Ti als  $\text{TiO}_2$ ; Fe als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; Mn als  $\text{MnO}$ ; P als  $\text{P}_2\text{O}_5$  – Angaben in [%] alle anderen in [mg/kg]

Beispielhaft wurden für Zn, Pb, Ni und Cr die Entwicklungstendenzen in Abbildung 25 dargestellt.

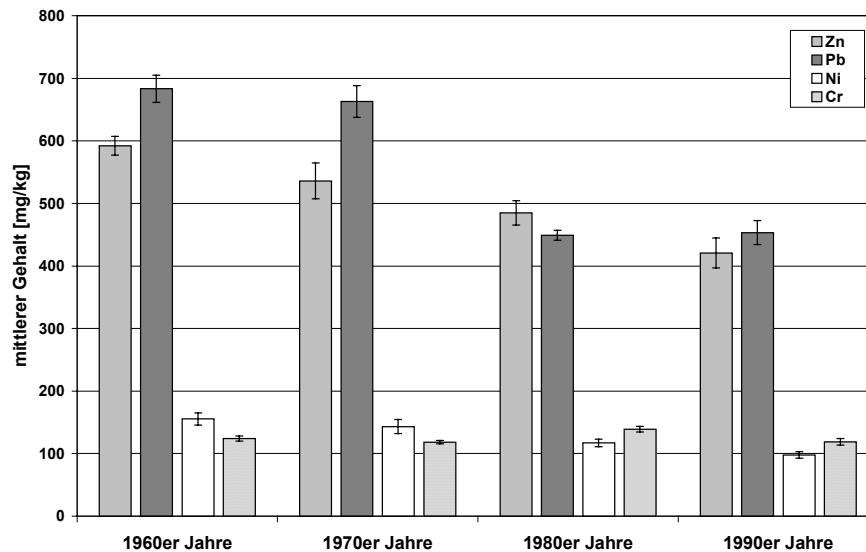


Abbildung 25: Veränderungen der Schwermetallmittelwerte für die untersuchten Dekaden im Kern U3

Zur Beurteilung der ermittelten Schwermetallgesamtgehalte wurden die Werte mit geogenen Hintergrundwerten verglichen. Viele Autoren verwenden hierzu Tongesteinstandards [TUREKIAN & WEDEPOHL 1961], mittlere Elementkonzentrationen der Erdkruste [WECKWERTH 2003] oder auf die Bundesrepublik bezogene Hintergrundgehalte für verschiedene Gesteins- oder Substrattypen [HINDEL & FLEIGE 1991]. Dabei wird man den regionalen Verhältnissen allerdings kaum gerecht. Am besten eignen sich Hintergrundwerte, welche die regionale Verteilung von Gesteinen, Bodentypen und Mineralisationserscheinungen widerspiegeln. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit auf Untersuchungsergebnisse für Unterböden sowie Locker- und Festgesteine des Geologischen Dienstes NRW zurückgegriffen [DATENBANK BODENBELASTUNGSKARTEN - GEOLOGISCHER DIENST NRW 2002]. Als Hintergrundwerte wurden die Mediane der Untersuchungsergebnisse im Gebiet der Kartenblätter 5404 (Schleiden), 5405 (Mechernich), 5504 (Hellenthal) sowie 5505 (Blankenheim) gebildet. Ergänzt wurden die Daten durch Ergebnisse von Unterbodenanalysen von DEIßMANN (1996), die im gleichen Untersuchungsgebiet in der Nähe von Schleiden durchgeführt wurden. Die für die Hintergrundwertbildung berücksichtigten Gebiete decken einen Großteil des Einzugsgebietes von Urft und Olef sowie die regionalen Vererzungszonen ab. Die Ergebnisse des Vergleichs sind in Tabelle 14 als maximale, mittlere und minimale Anreicherungsfaktoren zusammen mit den Hintergrundwerten aufgeführt.

Ein weiteres quantitatives Maß der Schwermetallbelastung stellt der Geoakkumulationsindex nach MÜLLER (1979) dar, der in Deutschland häufig angewandt wird. Über den Term

$$I_{\text{geo}} = \log_2 * C_n / (1,5 * B_n)$$

werden die Schwermetallgehalte  $C_n$  mit dem Hintergrundwert  $B_n$  in Beziehung gesetzt und entsprechend der Darstellung in der nachfolgenden Tabelle bewertet.

Tabelle 13: Geoakkumulationsindex und Sedimentbewertung nach MÜLLER (1979)

$I_{geo}$ - Wert	$I_{geo}$ Klasse	Belastungsintensität
< 0	0	unbelastet
>0-1	1	unbelastet bis gering belastet
>1-2	2	mäßig belastet
>2-3	3	mäßig bis stark belastet
>3-4	4	stark belastet
>4-5	5	stark bis übermäßig belastet
>5	6	übermäßig belastet

Tabelle 14: Hintergrundwerte, Elementanreicherungsfaktoren (AF) und  $I_{geo}$ -Index für Sedimente des Urftsees

	Regionaler Hinter- grundwert [mg/kg]	AF Urftsee (Durchschnitt)	AF Urftsee Maximal	AF Urftsee Minimal	$I_{geo}$ (Mittel)	$I_{geo}$ (Max.)
Ag	0,27	3,9	7,2	1,4	2	3
As	9,1	2,8	4,3	1,6	1	2
Ba	480	1,6	1,9	0,9	1	1
Cd	0,2	16,3	48,5	6,3	4	6
Cr	72,6	1,7	2,2	1,3	1	1
Cu	23,2	4,0	4,9	2,5	2	2
Fe	43,7	1,7	1,8	0,9	0	1
Ni	48,2	2,7	4,6	1,4	1	2
Pb	39,3	14,8	19,8	9,3	4	4
Sb	2,1	1,9	2,6	1,3	1	1
Sn	2,0	6,2	8,7	3,9	3	3
Tl	0,7	3,1	6,5	1,6	2	3
V	72,9	1,7	2,1	1,1	1	1
Zn	106	4,9	6,6	2,7	2	3

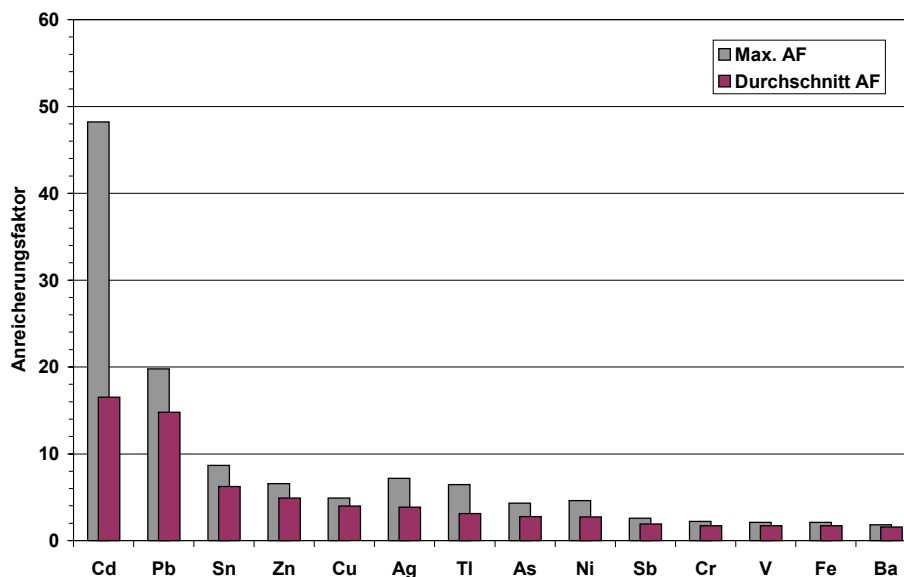


Abbildung 26: Durchschnittliche Elementanreicherungsfaktoren für den Kern U3

In den Urftseesedimenten sind die Elemente Cd und Pb mit Faktoren über 10 deutlich angereichert. Maximal werden Werte von 48,5 (Cd) bzw. 19,8 (Pb) erreicht. Die Elemente Sn, Zn, Cu, Ag, Tl, As und Ni können mit Faktoren zwischen 2,7 und 6,2 als moderat ange-

reichert, Cr, V, Fe und Ba als kaum angereichert betrachtet werden. Auffällig ist, dass die meisten Elemente der Gruppe 2 im Sediment mindestens moderat, die Elemente aus Gruppe 1 jedoch, mit Ausnahme von Tl, eher gering angereichert sind.

Entsprechend der Einordnung nach dem Geoakkumulationsindex nach MÜLLER sind die Sedimente stark mit Pb und Cd und mäßig bis stark mit Zinn belastet. Die Belastung mit Ag, Cu, Tl und Zn ist als „mäßig“ einzustufen. Mit anderen Schwermetallen ist das Sediment nur sehr gering oder gar nicht kontaminiert.

#### 4.2.2 Echthausen

Die Elementgesamtgehalte der Sedimente aus dem Stausee Echthausen sind in Abbildung 28 dargestellt. Die statistischen Kennwerte für die Haupt-, Neben- und Spurenelemente zur Beschreibung des Profilkernes wurden in Tabelle 15 und Tabelle 16 dargelegt. Aufgrund der bereits beschriebenen hohen Sedimentationsraten bis 1963 werden die jahreszeitlichen Minima und Maxima, welche durch Hoch- und Niedrigwasser der Ruhr hervorgerufen wurden, im Diagramm als stark schwankende Konzentrationslinien sichtbar. Diese raschen Wechsel konnten jedoch nicht mit Pegeldata korreliert und somit zur Altersbestimmung verwendet werden. Um einen von den Jahreszeiten unabhängigen Verlauf zu erhalten, wurden für die Konzentrationswerte ab einer Tiefe von 42,5 cm (bzw. für Sedimente älter als 1963) Jahresmittelwerte gebildet. Abbildung 27 zeigt als Beispiel für das Element Pb die Originalkurve (56 Messwerte) sowie die gebildete Mittelwertlinie (14 Werte). Aufgrund der Unsicherheit dieser Maßnahme sind diese Werte mit größerem Fehler versehen, was in der Diskussion Berücksichtigung findet.

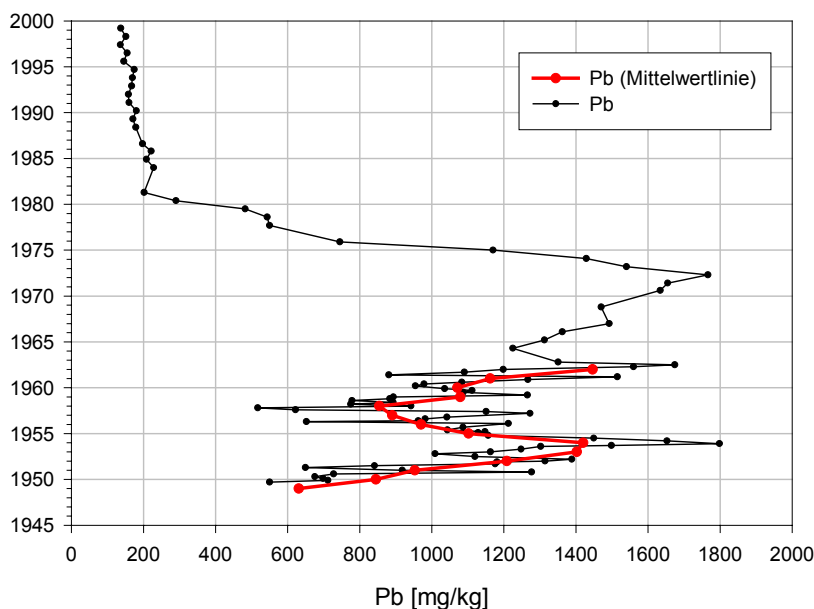


Abbildung 27: Konzentrationsverlauf für Pb im Tiefenprofil E2 und Darstellung der Mittelwertlinie für die Sedimente der Jahre 1949 bis 1963 (41,5 bis 120 cm Tiefe)



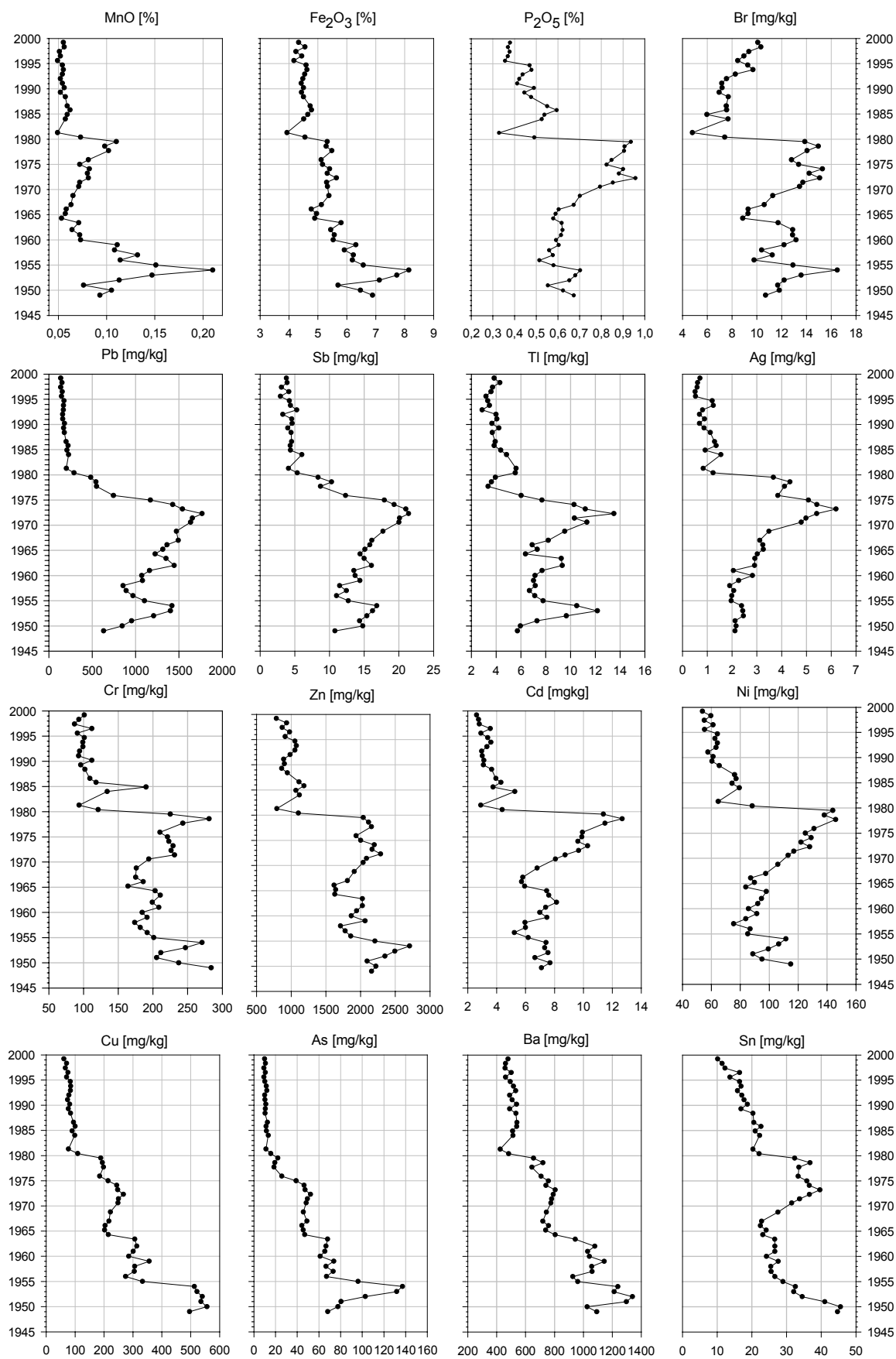


Abbildung 28: Konzentrationsprofile der Schwermetalle, Metalloide, des Phosphor und des Brom im Kern E2

Tabelle 15: Statistische Kennziffern der Haupt- und Nebenelemente und von Phosphor und Schwefel für die Sedimente des Kerns E2

	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>S</b>
Mittelwert	1,41	13,1	59,0	2,32	0,75	5,79	0,094	0,603	0,416
Median	1,41	13,3	56,7	2,36	0,69	5,62	0,081	0,588	0,400
σ	0,117	1,32	7,39	0,255	0,160	1,13	0,043	0,139	0,130
Minimum	1,12	10,0	47,1	1,61	0,555	3,93	0,049	0,328	0,185
Maximum	1,71	16,6	78,6	2,90	1,21	9,07	0,252	0,957	0,711

N=91, alle Angaben in [%].

Tabelle 16: Statistische Kennziffern der Schwermetalle und Metalloide für die Sedimente des Kerns E2

	<b>As</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Ba</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>V</b>
Mittelwert	61,1	2,31	6,49	188	90,9	303	1839	28,3	12,2	921	7,16	916	0,723	103
Median	61,7	2,13	6,60	190	88,2	294	1935	27,5	13,4	953	6,91	1009	0,726	105
σ	38,1	1,21	2,22	56,1	22,2	172	561	8,69	4,92	305	2,78	479	0,070	13,7
Minimum	9,24	0,510	2,60	86,9	53,7	61,3	784	10,1	2,91	424	2,87	136	0,536	74,8
Maximum	173	6,19	12,7	347	150	765	3152	53,5	21,4	1656	17,5	1798	0,900	143

N=91, alle Angaben in [mg/kg], TiO<sub>2</sub> in [%].

Die zur Ermittlung der Gesamtgehalte untersuchten Schwermetallkonzentrationen der beiden Korngrößenfraktionen weisen für die meisten Schwermetalle und Metalloide eine nicht signifikante Anreicherung in der Ton-Schlufffraktion auf. Nur für P und Ti zeigen die Ergebnisse des Student-t-Tests eine auf dem 0,05%-Niveau signifikante Anreicherung in der Ton-Schlufffraktion, während Ni, Tl und Cr signifikant in der Sandfraktion angereichert sind. Die Daten hierzu finden sich im Anhang in Tabelle A-8.

In der Darstellung der Elementgesamtgehalte treten im Tiefenprofil sehr markante Maxima und Minima auf. Die Korrelationsanalyse, deren Ergebnis in den Anhang gestellt wurde, belegt für die meisten betrachteten Elemente sehr ähnliche Veränderungstendenzen in den Konzentrationsverläufen. Die Hauptkomponentenanalyse führt zu einer Zuordnung der Elemente in zwei Gruppen, über die ca. 86% der Gesamtvarianzen aller Daten erklärt werden kann.

Tabelle 17: Ergebnis der Element-Hauptkomponentenanalyse der Sedimente des Kerns E2

	Gruppe 1	Gruppe 2
As	0,961	
Ba	0,948	
Fe	0,943	
Cu	0,934	
V	0,877	0,437
Al	0,854	
K	0,839	0,450
Ti	0,793	0,463
Mn	0,770	
Zn	0,753	0,643
Si	-0,688	-0,569
Tl	0,590	0,535
Ag		0,965
Ca		0,962
P		0,936
Ni		0,892
Cd		0,876
S		0,860
Cl	0,522	0,751
Mg	0,427	0,734
Sb	0,574	0,720
Br	0,526	0,706
Cr	0,644	0,668
Sn	0,560	0,655
Pb	0,593	0,650
Anteil der erklärten Gesamtvarianz	71,4	13,7

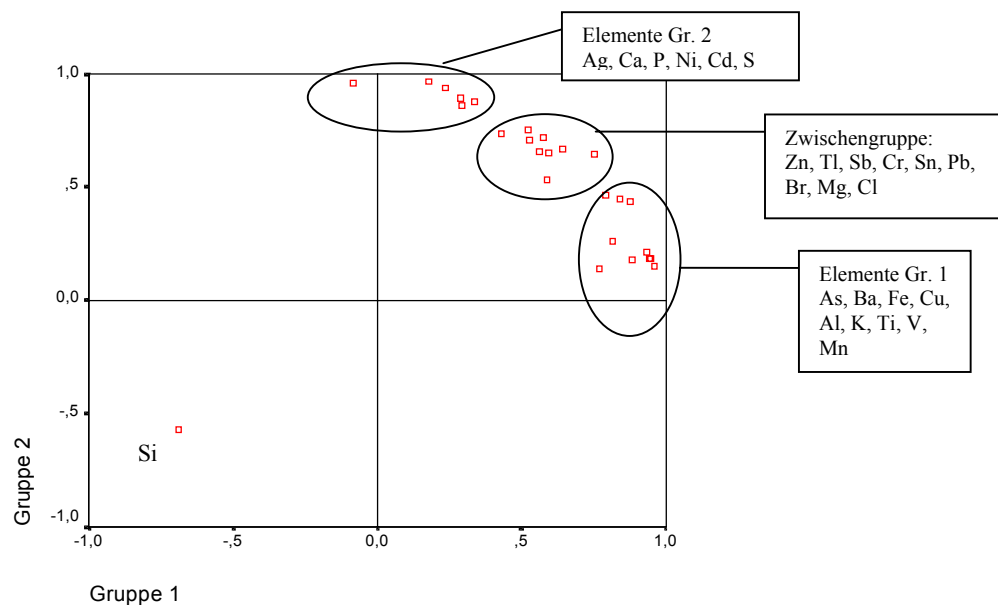


Abbildung 29: Darstellung der Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse für die Sedimente des Kerns E2

Zu den hoch miteinander korrelierenden Schwermetallen und Metalloiden der Gruppe 1 gehören Cu, As, Fe, Mn, Ba und V. In die Gruppe 2 werden, ebenfalls mit hohem Korrelationskoeffizienten, Ca, P, Ag, Ni, Cd und S eingeordnet. Die übrigen in Tabelle 17 aufgeführten Elemente nehmen bezüglich der beiden Gruppen mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,5 bis 0,7 eine Zwischenstellung ein. Die graphische Darstellung der beiden Gruppen unter Berücksichtigung der hohen signifikanten Korrelationen zwischen den Elementen der Gruppen 1 und 2 mit der Zwischengruppe macht deutlich, dass eine enge Beziehung zwischen allen umweltrelevanten Elementen existiert. Die Elementgruppen unterscheiden sich lediglich in den Zeitpunkten der Maximaleinträge ins Sediment, während die Zeitpunkte der relativen Konzentrationsänderungen bei allen Elementen fast identisch sind. Es muss daher als Ursache für den Eintrag aller betrachteten Schwermetalle und Metalloide ins Stauwehr Echthausen von einer regional dominierenden Quelle ausgegangen werden.

Die Elemente der Gruppe 1 weisen die höchsten Konzentrationen in den frühen 1950er Jahren bis 1953 auf und fallen danach, unterbrochen von Zeiten mit geringfügigen Konzentrationszunahmen, bis 1981 ab. Bei allen Verläufen sind stärkere Konzentrationsreduktionen nach 1954, 1963, 1973/74 sowie 1979 feststellbar. Die Elemente der Gruppe 2 weisen umgekehrt zur ersten Gruppe die höchsten Konzentrationen 1979 und 1973/74 auf. Bis 1981 fallen die Werte dann extrem auf bis zu 20% des Maximalwertes ab. Auch bei diesen Elementen sind die Konzentrationsabnahmen 1954 und 1963 zu beobachten. Gleiches gilt für die Elemente, die beiden Gruppen zuzuordnen sind: Cr, Sn und Zn haben in den frühen 1950er Jahren ebenfalls Konzentrationsmaxima und stark rückläufige Konzentrationen im Jahre 1979, während die Einträge von Pb, Tl und Sb 1973/74 rapide abnehmen.

Im Zeitraum zwischen 1981 und 1999 nehmen die Konzentrationen fast aller betrachteten Elemente zunächst leicht zu, bleiben danach aber meist annähernd konstant oder sinken wieder ab. Größere Schwankungen aber insgesamt auf niedrigerem Niveau treten bei Einträgen von Zn, Ag, P und insbesondere Cr auf. Die Cr-Konzentrationen steigen 1985 durch ein kurzes Eintragsereignis noch einmal stark an. Die Bromeinträge verhalten sich in diesem Zeitraum gegenläufig und nehmen bis 1999 stetig zu.

Die durchschnittliche Entwicklung der Schwermetallgehalte im Laufe der Dekaden zeigt ein einheitliches Bild entsprechend der Zuordnung zu den genannten Gruppen (s. Tabelle 18). As, Ba, Cu, Fe, V und Ti als Elemente der 1. Gruppe wurden bereits in den 1950er Jahren in z.T. deutlich höheren Konzentrationen ins Sediment eingetragen als in den darauffolgenden Jahrzehnten.

Alle anderen untersuchten Elemente wurden erst in späteren Dekaden vermehrt eingetragen. Die Gehalte an Ni, P, Cd, S und Ag (alle Gruppe 2) sowie von Sb, Cr und Br (alle Zwischengruppe) stiegen seit den 1950er Jahren bis in die 1970er Jahre stetig und sanken in den 1980er und 1990er Jahren wieder stark ab. Durchschnittlich gesehen erfolgten maximale Pb-Einträge in den 1960er Jahren, während für Zn und Sn zu diesem Zeitpunkt ein leichter Rückgang zu verzeichnen war. Die durchschnittlichen Konzentrationen dieser beiden

Elemente stieg in den 1970er Jahren noch einmal geringfügig an. Der Tl-Eintrag bleibt bis in die 1970er Jahre stabil bei ca. 8 mg/kg. In den darauffolgenden Dekaden sinkt dieser Wert ebenfalls stark ab. Beispielhaft ist die Entwicklung für Pb, Zn und Cu in Abbildung 30 als Grafik dargestellt.

Tabelle 18: Entwicklung der Schwermetall- und Metalloidkonzentrationen im Kern E2 zwischen 1949 und 1999

	Gruppe 1						Gruppe 2				
	As	Ba	Cu	Fe	V	Ti	Ag	P	Cd	S	Ni
1950er	88,7	1124	419	6,57	110	0,749	2,17	0,599	6,70	0,410	91,8
1960er	58,6	958	272	5,35	105	0,754	2,82	0,615	7,15	0,501	91,4
1970er	36,8	737	224	5,34	101	0,720	4,79	0,880	10,2	0,585	129
1980er	12,0	504	91,2	4,51	83,9	0,624	1,15	0,493	3,90	0,289	73,2
1990er	10,4	494	75,3	4,44	81,2	0,629	0,767	0,414	3,09	0,255	59,8
	Zwischengruppe										
	Zn	Sn	Cr	Sb	Tl	Pb	Br				
1950er	2123	31,8	209	13,8	8,08	1062	12,1				
1960er	1874	25,2	191	14,9	7,96	1276	12,0				
1970er	2102	35,0	228	15,9	8,12	1151	14,1				
1980er	1023	20,7	120	4,64	4,50	212	6,95				
1990er	948	15,1	98,4	4,00	3,63	157	8,76				

Fe als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , P als  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Ti als  $\text{TiO}_2$  Angaben in [%] – alle anderen Elemente in [mg/kg].

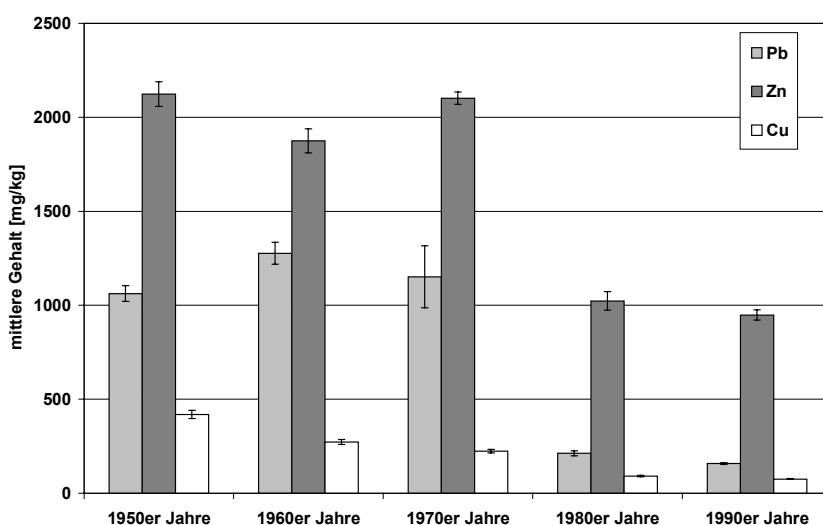


Abbildung 30: Vergleich der Entwicklung des Zn-, Cu-, und Pb-Eintrages in Sedimente des Kerns E2 für die Dekaden zwischen 1950 und 1999

Zur Beurteilung der Schwermetallanreicherungen wurden die ermittelten Elementgehalte mit den regionalen Hintergrundwerten auf Grundlage der Boden- und Sedimentuntersuchungen des Geologischen Dienstes NRW verglichen. Berücksichtigt wurden die Ergebnisse des Geologischen Dienstes aus den Gebieten der TK-Blätter Arnsberg (Blatt 4614) Meschede (Blatt 4615) und Olsberg (Blatt 4616) [DATENBANK BODENBELASTUNGSKARTEN - GEOLOGISCHER DIENST NRW 2002]. Da für Silber und

Barium keine Daten vorlagen, wurde in diesen Fällen auf die entsprechenden Werte des Tongesteinstandards nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) zurückgegriffen.

Tabelle 19: Hintergrundwerte, Elementanreicherungsfaktoren (AF) und  $I_{\text{geo}}$ -Index für Sedimente des Kerns E2

	Regionaler Hintergrundwert [mg/kg]	AF (gemittelt)	AF (Max.)	AF (Min.)	Igeo (gemittelt)	Igeo (Max.)
As	6,3	9,7	27,5	1,5	3	5
Ag	0,27	8,6	22,9	1,9	3	4
Ba	480	1,9	3,5	0,9	1	2
Cd	0,25	26,0	50,8	10,4	5	6
Cr	87,9	2,1	3,9	1,0	1	2
Cu	34,8	8,7	22,0	1,8	3	4
Fe	24,5	1,7	2,6	1,1	0	0
Ni	71,6	1,3	2,1	0,8	0	1
Sb	7,6	1,6	2,8	0,4	1	1
Sn	2,8	10,1	19,1	3,6	3	4
Pb	28,0	32,7	64,2	4,9	5	6
Tl	0,48	14,9	36,5	6,0	4	5
V	157,5	0,7	0,9	0,5	0	0
Zn	109	16,9	28,9	7,2	4	5

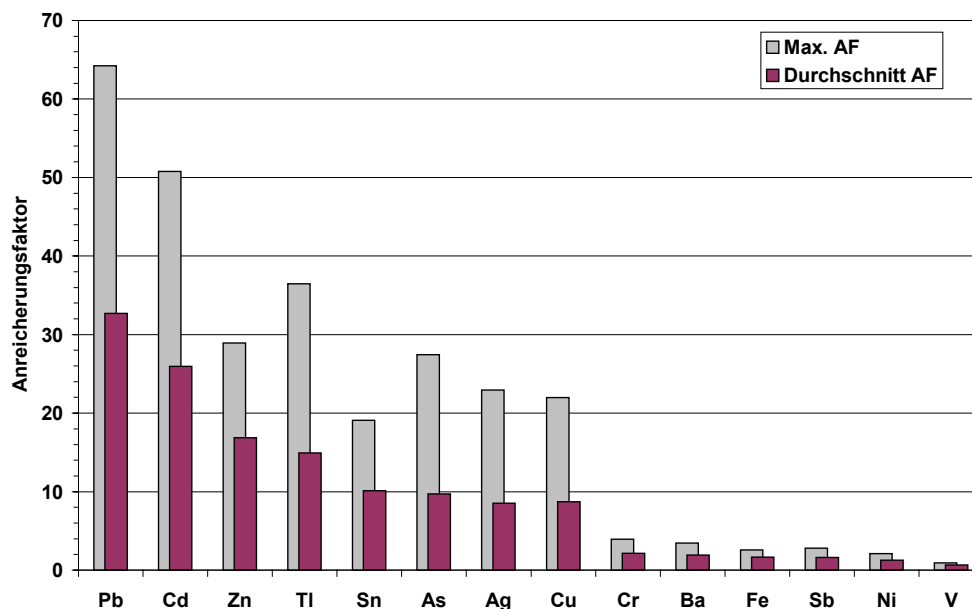


Abbildung 31: Durchschnittliche und maximale Elementanreicherungsfaktoren für den Kern E2

Auch die Berechnung der Anreicherungsfaktoren in Bezug auf die regionalen Hintergrundwerte belegt eine hohe Belastung der Stauseesedimente mit Schwermetallen und Metalloiden. Die maximalen und die durchschnittlichen Anreicherungsfaktoren liegen ebenso wie die Absolutgehalte deutlich über denen des Urftsees. Besonders hoch sind die

Metalle Pb, Cd, Zn, Tl und Sn mit durchschnittlichen Faktoren über 10 im Sediment des Stauwehres Echthausen angereichert. Der Maximaleintrag für Pb betrug bis zum 64fachen des Hintergrundwertes. Cu, Ag und As sind, bezogen auf den gesamten Ablagerungszeitraum, moderat angereichert worden, jedoch zu Zeiten der maximalen Einträge auch über das 20fache des Hintergrundwertes hinaus. Cr, Ba, Fe, Sb, und Ni zeigen nur eine geringe Anreicherungstendenz. Vanadium wurde nicht angereichert - die Elementgehalte liegen leicht unter dem regionalen Hintergrundwert.

Entsprechend werden die Sedimente nach dem  $I_{\text{geo}}$ -Index als stark bis übermäßig stark mit Cd und Pb belastet eingestuft. Die Anreicherungen mit Zn und Tl stellen starke, die mit Ag, Cu, Sn und As mäßig bis starke Kontaminationen dar. Die restlichen Elemente wurden nicht angereichert und somit mit Indices von 0 oder 1 belegt.

#### 4.2.3 Harkortsee

Die Schwermetallgesamtgehalte des Harkortseebohrkerns wurden im Bereich zwischen 0 und 50 cm mit einer Probendichte von 1 Probe/cm intensiv untersucht, während der restliche, dem ehemaligen Auenboden entsprechenden Kern nur mit jeweils 1 Probe / 3 cm Kernlänge beurteilt wurde. Der Konzentrationsverlauf im See- und Auensediment ist exemplarisch in der nachfolgenden Abbildung nur für Zink dargestellt, da die Kurven für alle umweltrelevanten Schwermetalle im Auensediment sehr ähnlich sind. Zur Abschätzung der Belastung des ehemaligen Auenbodens wurden Schwermetallmittelwerte für den Tiefenbereich zwischen 60 und 100 cm errechnet und mit Daten zum geogenen Hintergrundgehaltes der Stadt Hagen und des Geologischen Dienstes NRW verglichen. Die vollständigen Daten sind dem Anhang (Tabelle A-13) zu entnehmen.

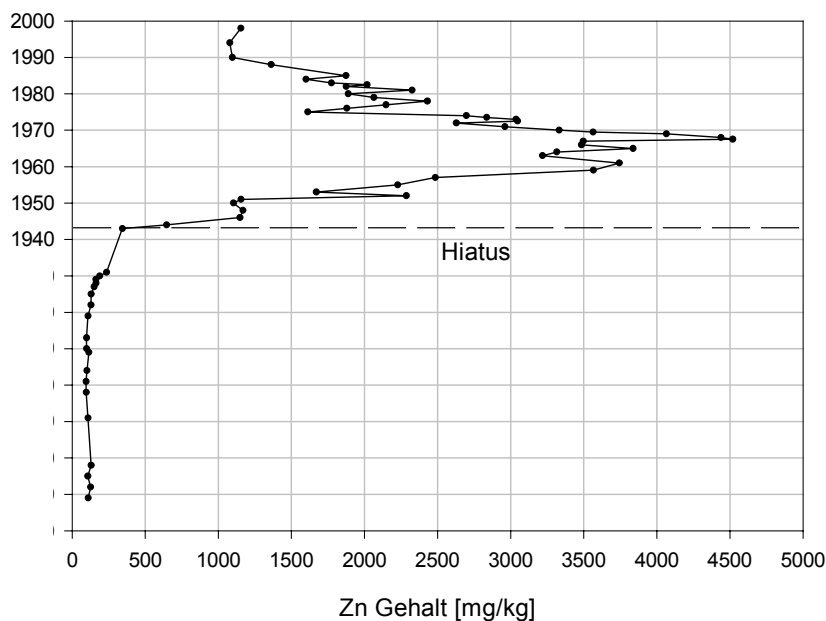


Abbildung 32: Konzentrationsverlauf für Zink im Sedimentkern H7

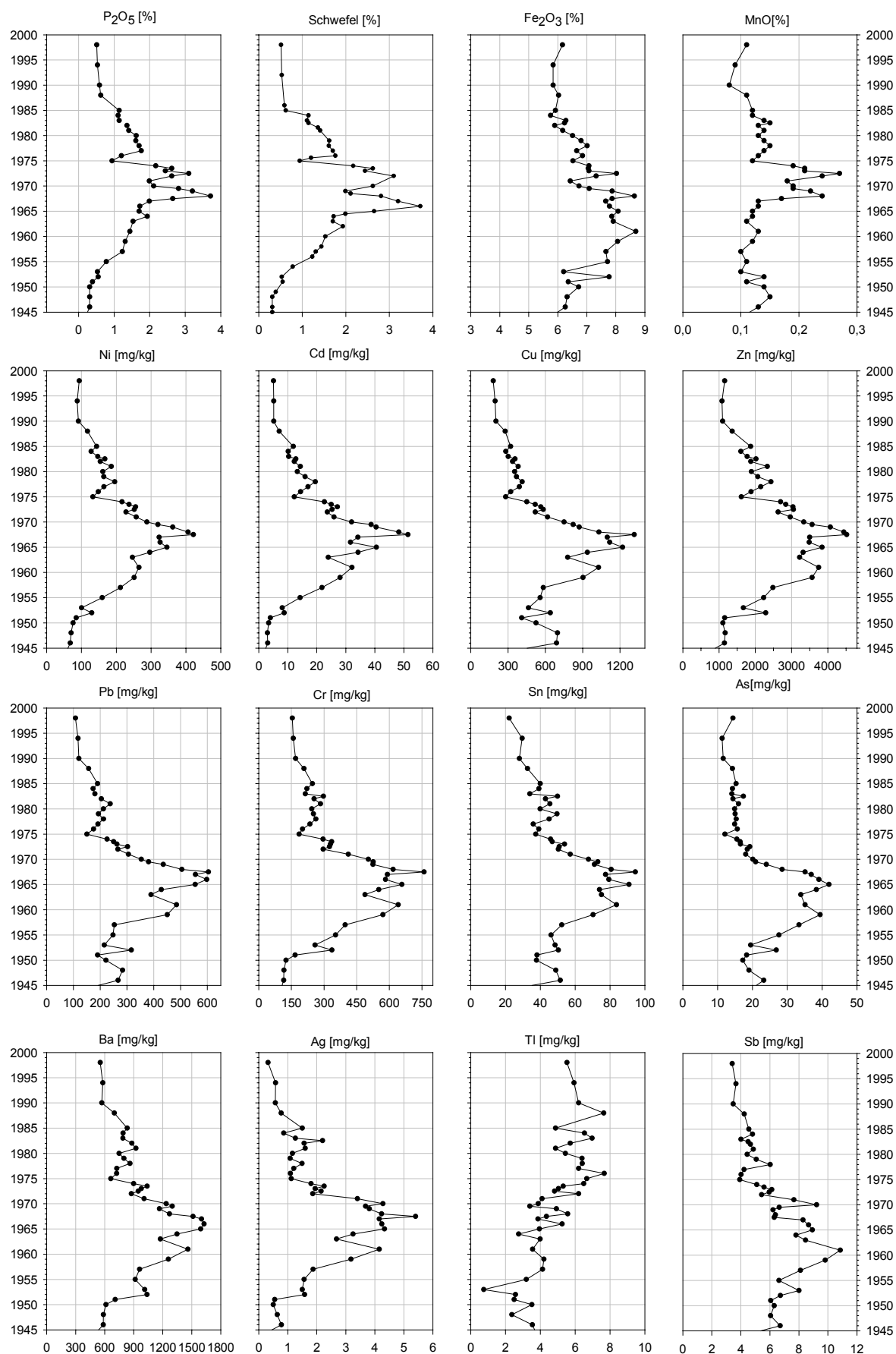


Abbildung 33: Konzentrationsprofile der Schwermetalle, Metalloide, des Phosphor und des Brom im Kern H7



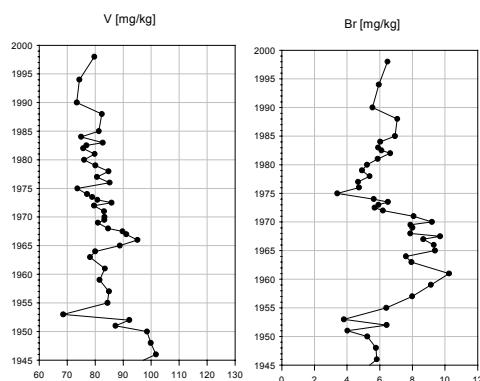


Abbildung 33-Forts.: Konzentrationsprofile der Schwermetalle, Metalloide, des Phosphor und des Brom im Kern H7

Tabelle 20: Statistische Kennwerte für die Hauptelemente, Phosphor und Schwefel des Kerns H7 im Ablagerungszeitraum 1943-1999

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Mittelwert	1,16	10,5	62,3	1,90	1,12	0,145	6,94	0,357	1,51
Median	1,17	10,2	62,4	1,90	1,12	0,134	6,80	0,343	1,44
σ	0,108	1,08	8,02	0,183	0,385	0,043	0,837	0,154	0,884
Minimum	0,866	8,81	50,6	1,56	0,363	0,084	5,73	0,079	0,194
Maximum	1,37	13,1	76,6	2,31	1,96	0,271	8,69	0,660	3,71

N=43, alle Angaben in [%].

Tabelle 21: Statistische Kennwerte für Neben- und Spurenelemente des Kerns H7 im Ablagerungszeitraum 1943-1999

	As	Ag	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb	TiO <sub>2</sub>	V
Mittelwert	21,7	2,05	19,5	338	198	578	2415	52,2	6,09	967	4,72	287	0,611	83,2
Median	18,3	1,58	15,9	295	167	519	2286	48,8	6,05	915	4,87	250	0,598	82,4
σ	8,94	1,38	13,1	174	96,4	302	1016	18,6	1,87	313	1,58	137	0,062	7,24
Minimum	11,3	0,134	1,87	100	54,5	181	647	19,0	3,41	490	0,75	107	0,504	68,6
Maximum	42,0	5,40	51,4	760	421	1315	4519	94,5	10,8	1627	7,67	604	0,752	102

N=43, Angaben für TiO<sub>2</sub> in [%], alle anderen in [mg/kg].

Der Vergleich der Schwermetallmittelwerte der einzelnen Korngrößenfraktionen zeigt für Ni, Zn, As, Cd, V und Tl eine leichte Anreicherung in der Sandfraktion, die jedoch nur für Tl und V auf dem 0,05%-Niveau signifikant ist. Die Gehalte der übrigen Schwermetalle überwiegen leicht in der Ton-Schlufffraktion. Eine signifikante Anreicherung konnte für Ti und Ba ermittelt werden. Die Daten hierzu befinden sich im Anhang in Tabelle A-8.

Die Gesamtgehalte der untersuchten Metalle verlaufen beim überwiegenden Teil der Elemente sehr ähnlich. Resultierend ergeben sich für die Interelementkorrelationen der Schwermetalle zumeist hochsignifikante Zusammenhänge. Das Ergebnis der Korrelationsanalyse ist in den Anhang gestellt. Die Hauptkomponentenanalyse bestätigt diese Untersuchung durch Extraktion von drei Elementgruppen, von denen die erste Gruppe mit einer Varianz von 56% fast alle umweltrelevanten Schwermetalle enthält. Si ist hoch signifikant negativ mit dieser Gruppe korreliert (s. Tabelle 22). Gruppe 2 wird im Wesentlichen durch Haupt- und Nebenelemente wie Al, K, Mg, aber auch Rb, V und Ti gebildet. Die Gruppe besteht aus Elementen, deren Konzentrationen geogen bedingt sind. Die dritte Gruppe wird mit hohen Faktorladungen durch Ca, P, Mn, Mg und mit geringen Faktorladungen durch Zn, Cu, Tl, Ni und S gebildet. Die geringen Faktorladungen

resultieren daraus, dass die Elemente nur mit Phosphor sehr eng korreliert sind, während die Korrelation mit Ca, Mn und Mg sehr viel schwächer ausgeprägt ist.

Die Korrelations- und Komponentenanalyse bestätigen die Ähnlichkeit der in Abbildung 33 dargestellten Konzentrationsverläufe der meisten Schwermetalle. Nach 1945 lässt sich für den überwiegenden Teil der Elemente zunächst ein langsamer, dann ein rasanter Anstieg feststellen. Zumeist wird ein Maximum der Einträge zwischen Mitte und Ende der 1960er Jahre erreicht. Für Sb und Fe liegt das Maximum bereits im Jahr 1961. As wird 1959 und 1965 in hohen Mengen ins Sediment eingetragen. Die Tl-Gehalte steigen stetig bis 1976 an. Zwischen 1968 und 1975 gehen die Gehalte der meisten Schwermetalle sehr stark zurück, steigen anschließend noch einmal an und sinken mit Beginn der 1980er Jahre stetig wieder ab. Weitere kurzzeitige Konzentrationsrückgänge sind für fast alle Elemente 1953, 1963 sowie 1966 festzustellen. Die Konzentrationsverläufe von Mn, Fe, S, P besitzen 1972 und Sb 1970 noch eine weitere Eintragungsspitze, welche bei den anderen Elementen nur von geringer Ausprägung ist.

Die Gesamtbelastung des Harkortsees mit Schwermetallen und Metalloiden ist abgesehen von Pb z.T. um ein Vielfaches höher als im Urfsee. Die Sedimente des Stausees Echthausen sind höher mit Pb, Sb, Tl und Ag belastet.

Tabelle 22: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse für Sedimente des Kerns H7

	<b>Gruppe 1</b>	<b>Gruppe 2</b>	<b>Gruppe 3</b>
Cr	0,944		
Ba	0,916		
Sn	0,905		
Ag	0,886		
As	0,877		
Pb	0,869		
Zn	0,863		0,484
Cl	0,862		
Si	-0,858		
Cu	0,852		
S	0,846		0,469
Sb	0,833		
Cd	0,819		0,549
Ni	0,815		0,564
Fe	0,791		
Br	0,778		
Al		0,977	
Rb		0,953	
K		0,927	
Ti		0,924	
V		0,867	
Ca			0,868
P	0,482		0,808
Mn			0,795
Mg		0,615	0,626
Tl	-0,412	-0,458	0,500
Anteil der erklärten Gesamtvarianz [%]	56,9	18,8	10,3

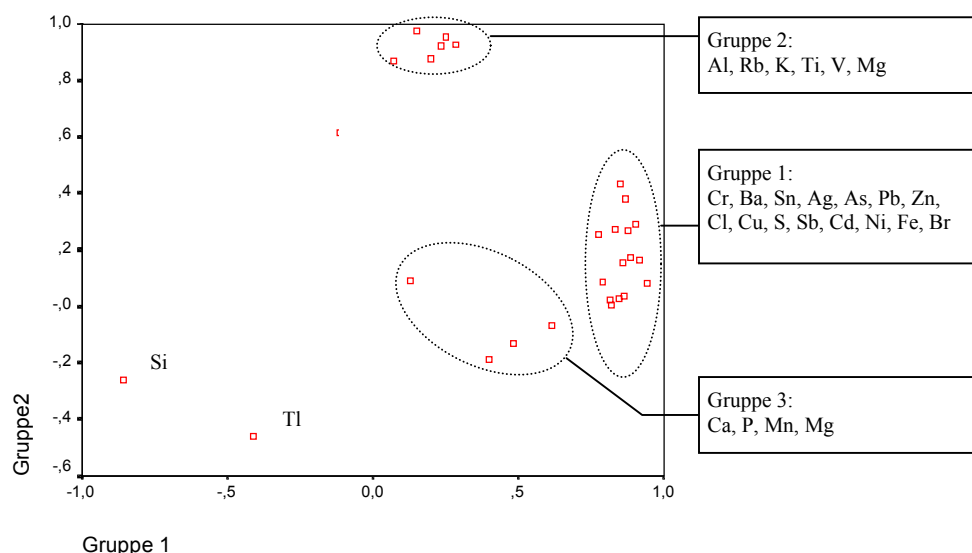


Abbildung 34: Darstellung der Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse für Sedimente des Kerns H7

Ein Vergleich der Schwermetallmittelwerte der Dekaden seit 1943 mit den Gehalten der älteren Auen-sedimente macht die extrem ansteigende Schadstoffbelastung der Sedimente deutlich. Der Auenlehm ist ebenfalls nicht unbelastet und weist geringe Anreicherungen mit Pb, Zn, Cr, Sb und Cd auf, wie ein Vergleich mit regionalen Hintergrundwerten des Geologischen Dienstes NRW zeigt (s. Tabelle 24). Ursache hierfür waren die starken Verschmutzungen der Volme, Ennepe und Lenne über die bereits seit Ende des 19. Jh. berichtet wird [GILHAUS 1995]. Im Vergleich mit diesen Sedimenten steigen die Werte bei allen Elementen der Gruppe 1 seit den 1950er Jahren sprunghaft auf ein Vielfaches der Werte des älteren Auen-sedimentes an. Die Maximalwerte werden in den 1960er Jahren erreicht und sinken in der darauffolgenden Dekade teilweise um bis zu 50% wieder ab. Ein weiteres Absinken in den 1980er Jahren und 1990er Jahren führt bei allen Elementen zur Unterschreitung des Belastungsniveaus der 1950er Jahre. Ähnlich verhalten sich die Gehalte von Ca und P. Abweichend davon nehmen diese bis in die 1970er Jahre stetig zu und sinken seitdem wieder ab. Für Tl ist eine Stabilisierung der Konzentrationen seit den 1970er Jahren festzustellen. V und Ti zeigen mit einem maximalen Eintrag in den 1940er Jahren ein von der Entwicklung abgekoppeltes Verhalten.

Tabelle 23: Entwicklung der Gehalte an Schwermetallen, Metalloiden, P, S und Br in den einzelnen Dekaden für den Zeitraum vor 1943 bis 1999

	Gruppe 1												
	As	Ag	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Ba	Pb	Fe	S
Vor 1943	7,75	0,025	0,537	88,4	36,9	23,9	129	2,84	1,64	425	42,4	4,38	0,018
1944-49	18,5	0,388	2,33	109	61,2	415	827	31,4	4,56	546	185	6,02	0,100
1950er	26,0	1,53	12,6	315	145	583	2071	49,0	7,38	929	270	7,21	0,307
1960er	33,4	3,99	37,5	594	331	1022	3768	80,0	7,85	1405	493	7,94	0,548
1970er	16,5	1,97	21,7	303	211	481	2556	48,3	5,69	896	240	6,96	0,359
1980er	15,1	1,36	11,5	246	150	326	1839	40,5	4,50	867	201	6,10	0,322
1990er	12,4	0,491	5,13	161	91,0	193	1109	26,5	3,51	568	115	5,95	0,160

Tabelle 23-Forts.: Entwicklung der Gehalte an Schwermetallen, Metalloiden, P, S und Br in den einzelnen Dekaden für den Zeitraum vor 1943 bis 1999

	Gruppe 2		Gruppe 3			
	Ti	V	Ca	Mn	Tl	P
Vor 1943	0,723	79,4	0,255	0,111	2,06	0,125
1943-49	0,763	98,7	0,422	0,124	3,00	0,246
1950er	0,595	85,4	0,763	0,117	2,98	0,727
1960er	0,652	85,5	1,40	0,155	4,16	2,27
1970er	0,574	81,1	1,37	0,181	5,76	2,02
1980er	0,607	78,7	1,09	0,129	5,49	1,30
1990er	0,540	75,8	0,853	0,094	5,89	0,544

P als  $P_2O_5$ , Ca, als CaO, Fe als  $Fe_2O_3$ , Mn als MnO – Angaben in [%], alle anderen Elemente in [mg/kg].

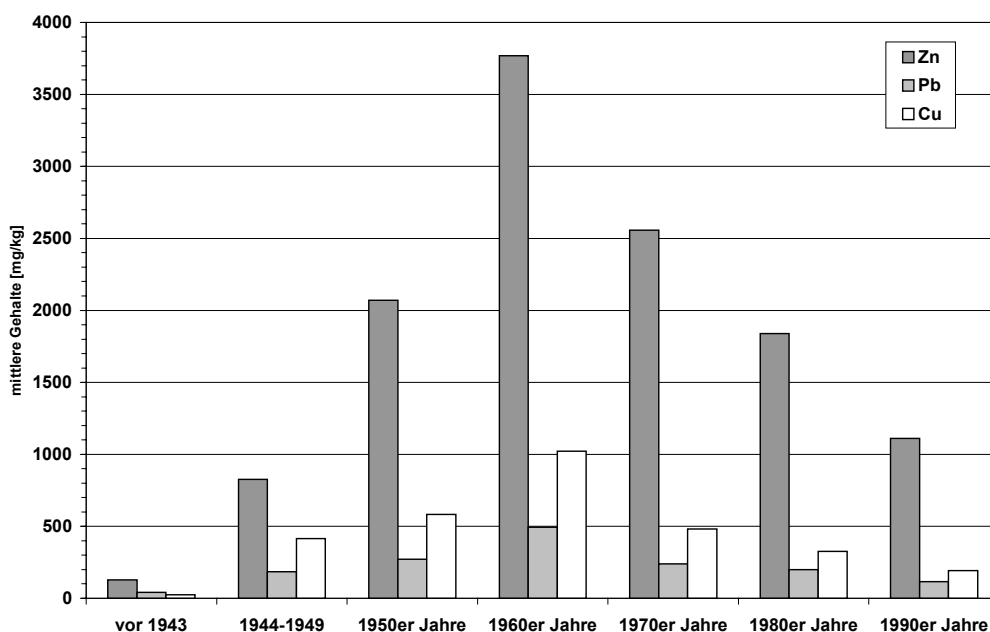


Abbildung 35: Entwicklung der Zn-, Pb- und Cu-Einträge im Zeitraum vor 1943 bis 1999

Zur Beurteilung der Schwermetallbelastung des Harkortsees wurden die durchschnittlichen, maximalen und minimalen Schwermetallgehalte mit den regionalen Hintergrundwerten des Geologischen Dienstes NRW verglichen. Als Grundlage wurden hierzu die Ergebnisse der Boden- und Sedimentuntersuchungen aus den Gebieten Hagen (Blatt 4610) und Hagen-Hohenlimburg (Blatt 4611) benutzt, sodass die Unterläufe von Volme, Ennepe und Lenne erfasst wurden [DATENBANK BODENBELASTUNGSKARTEN - GEOLOGISCHER DIENST NRW 2002]. Ergänzend wurden Daten der Stadt Hagen und die Untersuchungsergebnisse der Proben aus dem wenig belasteten Auenlehm des Kerns H7 (60-90 cm) verwendet.

Tabelle 24: Hintergrundwerte und Elementanreicherungsfaktoren (AF) für die Sedimente des Kerns H7

	Regionaler Hintergrundwert*	STADT HAGEN 1996*	Harkortsee Auenlehm*	AF (Mittel)	AF (Min.)	AF (Max.)	I <sub>geo</sub> (Mittel)	I <sub>geo</sub> (Max.)
As	5,9	5,6	7,0	3,7	1,9	7,1	2	3
Ag	0,27	n.b.	0,1	7,6	0,5	20,0	3	4
Ba	480	n.b.	410	2,0	1,0	3,4	1	2
Cd	0,29	0,6	0,5	67,2	6,4	177	6	6
Cr	43,5	33,9	86,7	7,8	2,3	17,5	3	4
Cu	22,7	16,4	20,1	25,5	8,0	57,9	5	6
Fe	n.b.	31,6	29,0	1,5	1,3	1,9	0	1
Mn	n.b.	726	774	1,5	0,9	2,9	n.b.	n.b.
Ni	42,9	43,9	34,7	4,6	1,3	9,8	2	3
Sb	0,75	n.b.	1,4	8,2	4,6	14,6	3	4
Sn	2,3	n.b.	2,5	22,7	8,3	41,1	4	5
P	n.b.	310	521	19,1	2,5	47,0	n.b.	n.b.
Pb	26,5	20,1	39,2	10,7	4,0	22,5	3	4
Tl	0,47	n.b.	2,2	10,0	1,6	16,3	3	4
V	59,0	n.b.	74,6	1,4	1,2	1,7	0	1
Zn	88,7	102	108	27,2	7,3	50,9	5	6

\*: Angaben in mg/kg, für Fe in g/kg, n.b.= nicht bestimmt

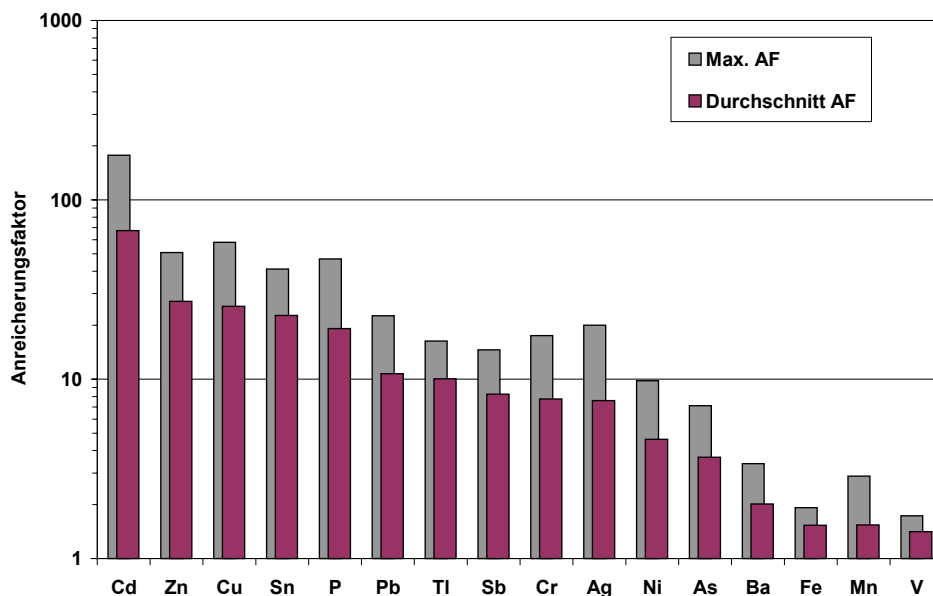


Abbildung 36: Durchschnittliche und maximale Elementanreicherungsfaktoren der Sedimente des Kerns H7

Die Harkortseesedimente sind außerordentlich hoch mit Cd, Zn, Cu, Sn, P, Pb und Tl angereichert. Der maximale Eintrag von Cd lag 177fach über dem regionalen Hintergrundwert. Die durchschnittlich mit Faktoren zwischen 2 und 10 moderat angereicherten Elemente Sb, Ag, Cr, Ni, As und Ba erreichen während ihrer Eintragsmaxima aber durchaus Anreicherungsfaktoren von bis zu 20 (Ag).

Fe, Mn und V sind hingegen kaum über die Hintergrundwerte hinaus angereichert worden.

Da fast alle Schwermetalle in Gruppe 1 zusammengefasst wurden und nur für Schwermetalle Anreicherungsfaktoren berechnet werden konnten (die Hintergrundwerte der anderen Elemente sind nicht bekannt), kann hier keine Aussage über gruppenspezifische Anreicherungen getroffen werden.

Auch nach dem Geoakkumulationsmodell gelten die Sedimente des Harkortsees als besonders mit Cd, Cu und Zn in starker bis übermäßiger Weise kontaminiert. Die Vielzahl der Elemente, die mit mindestens einem Geo-Index von 3 („mäßig bis starke Belastung“) für die durchschnittliche Belastung über 5 Jahrzehnte belegt sind, weist auf eine nachhaltige und lang andauernde Beeinträchtigung des Harkortsees durch die industrielle Produktion in der Region hin.

Der Vergleich der Werte aus dem Kern H7 mit einer Harkortseeuntersuchung des Ruhrverbandes bestätigt die Schwermetallbelastung des Seesedimentes in ähnlichen Größenordnungen. Abgesehen vom Element Cr wurden in der Untersuchung des Ruhrverbandes generell höhere Werte festgestellt (s. Tabelle 25). Dies kann u.a. darauf beruhen, dass die Untersuchung des Ruhrverbandes 12 Jahre früher erfolgte. Das in diesem Zeitraum sedimentierte Material war, wie die Bohrkernuntersuchung zeigte, geringer belastet und führte somit zu einer Absenkung der durchschnittlichen Schadstoffgehalte im Kern H7.

Möglicherweise sind für die unterschiedlichen Schwermetallgehalte aber auch die verschiedenen Probennahmeorte verantwortlich, da beispielsweise Sedimentmaterial aus dem Bereich des Ruhreintritts in den See höher belastet ist, als jenes, welches im letzten Drittel des Sees entnommen wurde [BEZIRKSREGIERUNG ARNSBERG 1998]. Hierzu können jedoch keine näheren Aussagen getroffen werden, da der Probennahmeort der Untersuchung des Ruhrverbandes nicht bekannt ist.

Tabelle 25: Vergleich der Ergebnisse des Kerns H7 von 1999 mit den Ergebnissen des Ruhrverbandes 1987 [IMHOFF 1990]

Parameter [mg/kg]	Harkortsee (Kern H7)	Harkortsee (Ruhrverband)
Blei	287	480
Cadmium	19,5	29
Chrom	338	280
Kupfer	578	830
Nickel	198	250
Zink	2415	3120

### 4.3 Schwermetallbindungsformen

Als wesentliche Einflussgrößen für die Mobilität und die Art der Bindung von Schwermetallen sind der Schwermetallgesamtgehalt, die Bodenreaktion und das Redoxpotenzial zu nennen [ZEIEN 1995]. Anthropogen eingetragene Schwermetalle sind dabei grundsätzlich in höherem Maße pflanzenverfügbar und mobiler als jene geogener

Herkunft und finden sich vermehrt in der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion [KOCH & GRUPE 1993]. Diese beiden Fraktionen sind von besonderer ökologischer Relevanz, da sie den direkt verfügbaren (mobile Fraktion) bzw. den bei Milieuveränderungen in kurzer Zeit mobilisierbaren (leicht nachlieferbare Fraktion) Schwermetallanteil repräsentieren. Die Bindung an Manganoxide und an die organische Fraktion gilt als potenziell mobilisierbarer Schwermetallpool, da diese bei geringen Milieuveränderungen bereits Schwermetalle in die mobile Phase freisetzen können. Schwermetalle geogener Herkunft sind erheblich stabiler und überwiegend an gut kristallisierte Eisenoxide oder im Residual gebunden [ZEIEN 1995].

Um abklären zu können, inwieweit hohe anthropogen verursachte Schwermetalleinträge in den untersuchten Stauseen zu Veränderungen der Schwermetallbindungen führten, werden in den nachfolgenden Abbildungen neben den prozentualen Verteilungen der Metalle auf die diversen Bindungspartner auch die durchschnittlichen Metallgesamtgehalte dargestellt. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit werden für alle Daten Dekadendurchschnittswerte bestimmt und deren Entwicklung bis in die 1990er Jahre dargestellt. Im Rahmen der statistischen Auswertung wurde festgestellt, dass in den untersuchten Stauseen der dominierende Faktor für die Veränderungen der Bindungsformen der Metallgesamtgehalt ist. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen pH-Wert des Sedimentes und Veränderungen der mobilen und leicht nachlieferbaren Anteile der Schwermetallbindungen konnte bis auf eine Ausnahme nicht festgestellt werden. Dies liegt u.a. in den sehr geringen pH-Wert Unterschieden aller untersuchten Sedimente begründet. Die Werte liegen zwischen 5,65 und 6,5. Aus diesem Grunde wurden auf eine erneute Darstellung der Werte verzichtet.

Die Untersuchung der Schwermetallbindungsformen wurde an Sedimentproben der Korngrößenfraktionen S und TU vorgenommen. Der wesentliche Unterschied bei der Betrachtung der Bindungsformanteile der Sandfraktion im Vergleich zur Ton-Schlufffraktion liegt in der oftmals nur geringen (<10%) Verschiebung der Bindungsanteile ins Residual bzw. zu den Bindungen an gut kristallisierte Eisenoxide. In der Ton-Schlufffraktion steigen im Vergleich zur anderen Korngrößenfraktion je nach betrachtetem Element die Anteile der Bindungen an die organische Fraktion, an amorphe Eisenoxide oder an die adsorptiv gebundene Phase der leicht nachlieferbaren Fraktion. Da über die Mittelwertbildung die Unterschiede der Bindungsanteile zwischen der Ton-Schluff- und der Sandfraktion meist gering sind, werden nachfolgend nur die Bindungsformanteile in der Ton-Schlufffraktion dargestellt.

#### **4.3.1 Urftsee**

##### **Zink, Nickel und Cadmium**

Die Variabilität der Bindungsformen für Zink, Nickel und Cadmium werden in diesem Abschnitt gemeinsam behandelt, da sowohl die Verteilungen der Elemente an definierte Phasen, als auch die zeitliche Veränderung der Bindungsformen sehr ähnlich sind.

Zink kommt entsprechend seiner Stellung im Periodensystem nur als zweiwertiges Ion vor und kann aufgrund der Ähnlichkeit des Ionenradius  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  in Silikaten häufig isomorph ersetzen. Bei pH-Werten  $< 7,7$  liegt Zn als  $\text{Zn}^{2+}$  vor und bildet leicht lösliche Komplexe mit Chlorid, Sulfat, Phosphat und mit organischer Substanz [ALLOWAY 1999]. Das Element kann sowohl an organische Substanz, an Fe-, Mn- und Al-Oxide adsorbiert, als auch im Gitter von Tonmineralen und Silikaten fixiert sein. Bei pH-Werten zwischen 5 und 7 liegt der Großteil des Zinks in metallorganischen Komplexen vor [BACHMANN et al. 1998]. Unter reduzierenden Bedingungen kann es zur Bildung von ZnS kommen. Die Verbindungen und Bindungsformen des Zn sind außerordentlich vielfältig und bezüglich der Löslichkeit muss Zink als mobiles und leicht bioverfügbares Metall angesehen werden [ALLOWAY 1999]. Im Einzugsgebiet der Urft kommt Zink in Form von Sphalerit ( $\text{ZnS}$ ) im Bergbaugebiet Mechernich vor [RIBBERT 1985].

Nickel tritt in einer Reihe von Oxidationsstufen auf, wovon  $\text{Ni}^{2+}$  die stabilste ist. Aufgrund von ähnlichen Ionenradien kann  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  in Mineralien substituieren. Die Nickeladsorption und -bindung erfolgt hauptsächlich durch Fe-, Al- und Mn-Oxide sowie Tonminerale [SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992]. Ein beträchtlicher Teil des Nickels liegt in silikatischer Form vor. Bei pH-Werten  $< 5,5$  nehmen die wasserlöslichen und austauschbaren Nickelanteile deutlich zu. Eine Mobilisierung kann ebenfalls durch organische Komplexbildner und unter reduzierenden Bedingungen erfolgen. Im Einzugsgebiet der Urft kommt Nickel im Raum Mechernich in Erzmineralen in Form von Bravoiit ( $\text{Fe,NiS}_2$ ) vor [RIBBERT 1985].

Cadmium tritt gewöhnlich geogen vergesellschaftet mit Pb-Zn-Erzen auf. Es substituiert hier vorwiegend andere Elemente in ihren Mineralien. Eine besonders hohe Affinität besteht zu Zink, sodass Sphalerit ( $\text{ZnS}$ ) und Smithionit ( $\text{ZnCO}_3$ ) als häufigste Zinkmineralphasen geringfügige Cd-Anteile enthalten. Cd ist in Sedimenten bereits ab pH-Werten  $< 6,5$  gut löslich und kommt dann überwiegend als  $\text{Cd}^{2+}$  vor, das meist unspezifisch von Matrixoberflächen adsorbiert wird [SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992]. Aufgrund der geringen Bindungsstärke ist ein hoher Anteil des Cd pflanzenverfügbar [ALLOWAY 1999]. Neben einer Bindung an Austauscheroberflächen diffundiert Cd auch in das Gitter von Fe- und Mn-oxide sowie in Tonminerale, was zu einer irreversiblen Bindung führt. Die Affinität von Cd zur Bildung organischer Komplexe ist geringer ausgeprägt als bei anderen Schwermetallen. Als natürliche Verwitterungsprodukte zinkreicher Mineralien treten am häufigsten  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdS}$  und  $\text{CdCO}_3$  auf.

Die Untersuchung der Bindungsformen des Zink zeigt eine breite Verteilung der Elementbindungen an verschiedene Phasen (s. Abbildung 37). Mit durchschnittlichen Bindungsanteilen zwischen 15 und 20% ist es überwiegend an amorphe und gut kristallisierte Eisenoxide gebunden (jeweils ca. 15 bis 20%). Die Bindungen an die organische und die leicht nachlieferbare Fraktion sowie die Fixierung im Residual machen jeweils ca. 15% der Zinkbindungen aus. Mit einem Anteil unter 10% spielt die Bindung an



Mn-Oxide sowie an Sulfide nur eine untergeordnete Rolle. Nur ca. 4% des Gesamtgehaltes sind direkt mobil.

In den 1980er Jahre kann mit der Verringerung der Zinkeinträge in den Urftsee auch eine Veränderung in der Bindungsformverteilung festgestellt werden. Mit der Abnahme des Zinkeintrages geht eine Verschiebung der Bindungsformanteile von der leicht nachlieferbaren, der mobilen und der an Manganoxide gebundenen Fraktion zur Bindung in der residualen Fraktion einher.

Insgesamt nimmt die Mobilität des Zinks damit bei sinkenden Einträgen ab.

Eine sehr ähnliche Verteilung und Entwicklung der Bindungsformen ist für Nickel festzustellen (s. Abb. A-2). Nickel ist, durchschnittlich gesehen, überwiegend an amorphe und gut kristallisierte Eisenoxide (jeweils 20%), an die organische Fraktion (20%) und an Manganoxide (15%) gebunden. Durchschnittlich 17% der Ni-Bindungen sind in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion zu finden.

Seit den 1960er Jahren sinken die Nickeleinträge in den Urftsee kontinuierlich ab. Parallel sinkt der Anteil des Nickels an der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion von 8 auf 4% bzw. 15 auf 7% ab. Ein Rückgang um die Hälfte ist ebenfalls für den Bindungsanteil der an Manganoxide gebundenen Fraktion festzustellen. Gleichzeitig steigt der Anteil des Ni in der Fraktion der gut kristallisierten Eisenoxide und im Residual stark an.

Auch für Nickel ist somit gleichzeitig mit der Reduktion der Ni-Einträge eine Verringerung der Elementmobilität festzustellen.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Bindungsformverteilung wurde die Abbildung für Cadmium in den Anhang gestellt (Abb. A-3).

Cd ist das am stärksten mobilisierbare Schwermetall in den Sedimenten des Urftsees. Es ist mit durchschnittlich ca. 50% überwiegend in der leicht nachlieferbaren Fraktion und zu ca. 10% in der mobilen Fraktion gebunden. Ca. 20% des Cd sind im Residual fixiert und jeweils 15% sind an die organische Fraktion und an gut kristallisierte Eisenoxide gebunden.

Auch bei Cd geht mit der Verringerung des Schwermetalleintrages seit den 1970er Jahren eine Reduktion der Cd-Anteile in der leicht nachlieferbaren Fraktion auf ca. 42% einher. Gleichzeitig steigt der Anteil des in der residualen Fraktion gebundenen Cd auf 30 bis 40% in den 1980er und 1990er Jahren an. Ebenfalls mit Abnahme der Cd-Gesamtgehalte nimmt der Bindungsanteil in der organischen Fraktion sowie an gut kristallisierte Eisenoxide zu.

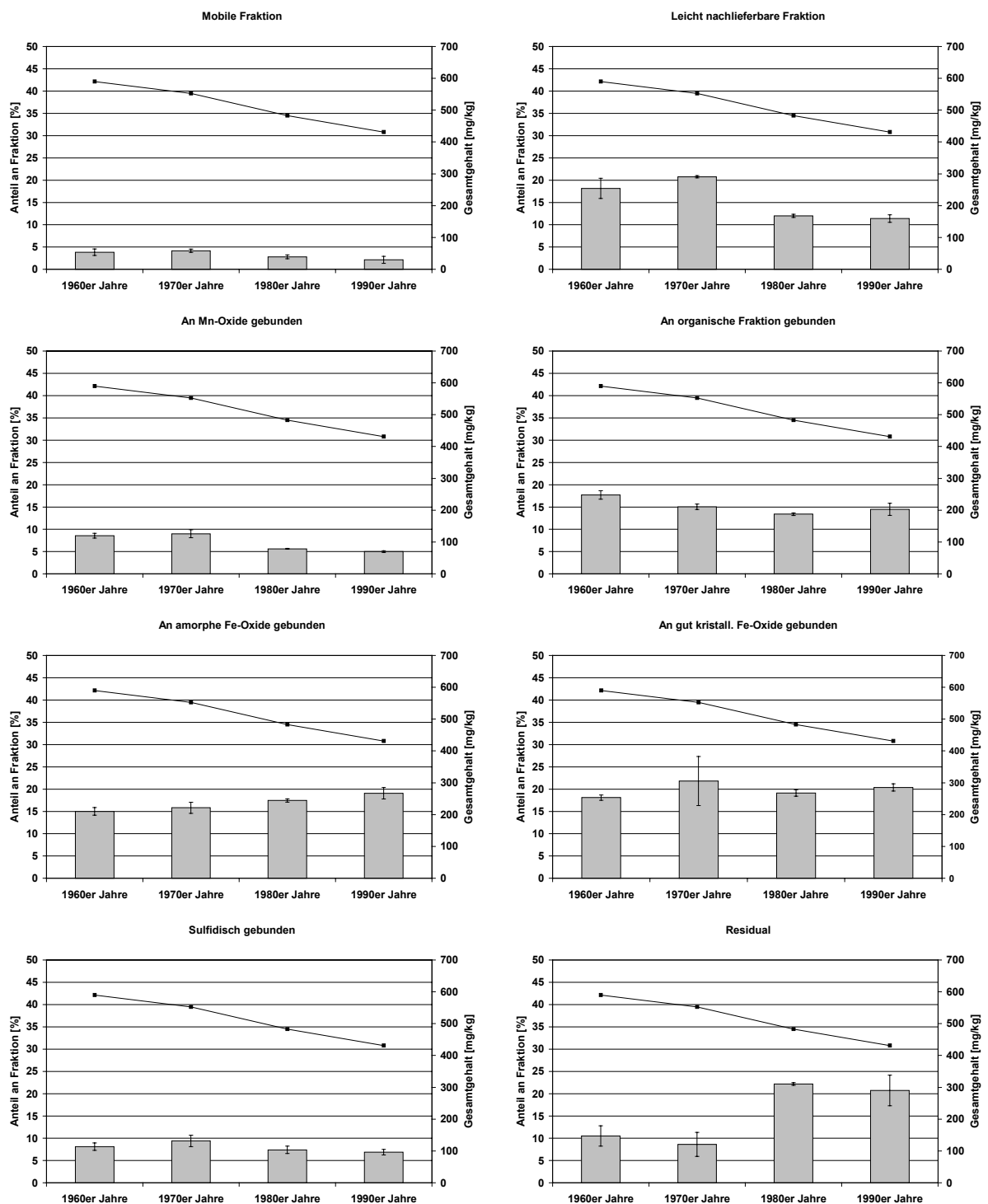


Abbildung 37: Veränderungen der Zink-Bindungsformen im Verlauf der Dekaden von 1964-1999 im Kern U3 – Balkendarstellung: Anteile an den Bindungsformen, Liniendarstellung: Elementgesamtgehalt

Im Profil U3 geht mit den Veränderungen der Elementgesamtgehalte auch eine Veränderung in der Mobilität der Elemente Zn, Ni und Cd einher. Nach 1978 sinken die Anteile in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion parallel zum Gesamtgehalt signifikant ab, was beispielhaft für Zn in Abbildung 38 dargestellt ist. Die Schwankungen in den

Bindungsformanteilen und den Zn-Gesamtgehalten vor 1978 sind auf die Urft-Pegelveränderungen der Jahre 1965 sowie 1974-76 zurückzuführen.

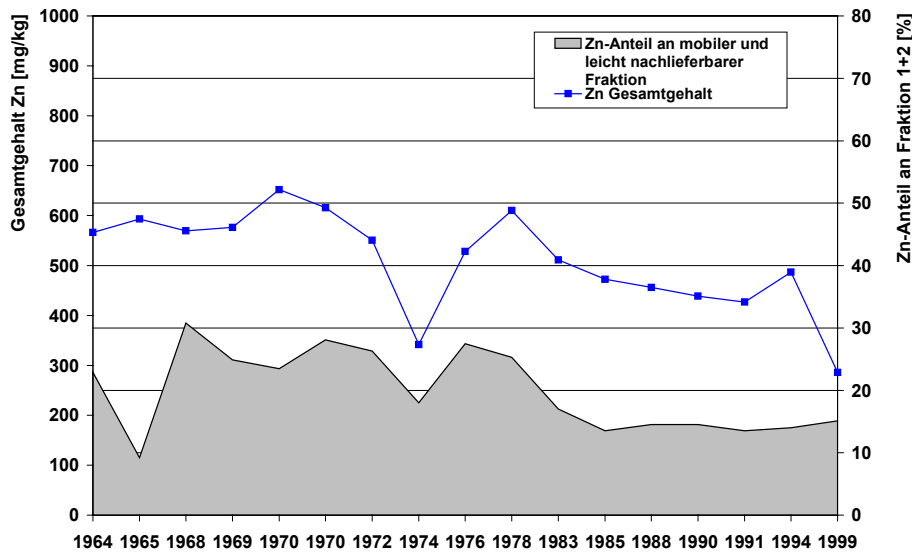


Abbildung 38: Veränderung des Anteils der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion und des Zn-Gesamtgehaltes im Kern U3 (Zeitskala nicht linear)

## Arsen und Blei

In Böden und oxidischen Sedimenten ist Blei im Vergleich zu anderen Schwermetallen immobil, sodass diese eine wesentliche Senke darstellen [ALLOWAY 1999]. Aufgrund der hohen Affinität des  $Pb^{2+}$  zu sauerstoff- und schwefelfunktionellen Gruppen tritt das Element bevorzugt in schwerlöslichen Verbindungen mit der organischen Sedimentmatrix auf [HIRNER et al. 2000]. Gleichzeitig geht Pb bei hohen pH-Werten von allen Schwermetallen die stärksten spezifisch adsorptiven Bindungen an Al-, Fe- und Mn-Oxide ein [SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992]. Bei pH-Werten unter 4,5 bis 4 sowie unter stark reduzierenden Bedingungen steigt der Anteil des unspezifisch-adsorbierten, pflanzenverfügbaren Pb an. Bei pH-Werten über 8 nimmt die Löslichkeit durch Bildung leichtlöslicher organischer Komplexe ebenfalls zu [SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992, BACHMANN et al. 1998]. Insgesamt scheint die Bindung von Pb an die organische Substanz andere Bindungsformen zu dominieren [DEIBMANN et al. 1995].

Im Untersuchungsgebiet der Urft tritt Pb in den ehemaligen Abbaugebieten von Rescheid und Mechernich in verschiedenen eigenen Mineralphasen auf. Es überwiegt die Bildung von Galenit ( $PbS$ ); das Element tritt aber auch in Form von Cerrussit ( $PbCO_3$ ), Anglesit ( $PbSO_4$ ) und Pyromorphit ( $Pb_5Cl(PO_4)_3$ ) auf [RIBBERT 1985, 1993].

As kommt in den Oxidationsstufen -III, +III und +V vor, von denen die Stufe +III die stabilste ist [GREENWOOD & EARNSHAW 1990]. Das fünfwertige As entspricht in seinem Bindungsverhalten wegen ähnlicher Ionenradien dem Phosphor in Ortho-Phosphaten und zeigt eine ebenso hohe Affinität zu Fe. [GOLDSCHMIDT 1958 zit. in MEDERER 1999]. In oxidischen Sedimenten sind bis zu 90% der gelösten As-Spezies Arsenate. Unter

reduzierenden Bedingungen hingegen nur 15-40%, da dann die arsenige Säure und ihre Salze zur thermodynamisch stabilsten Spezies wird [ALLOWAY 1999]. Arsen besitzt, wie auch Phosphor, eine Affinität zur Bindung an organische Substanz [ALLOWAY 1999, IRGOLIC 1994]. In Seesedimenten können bis zu 40% des Arsens an diese Fraktion gebunden sein [CULLEN & REIMER 1989].

Die Verteilung des Pb auf die verschiedenen Bindungsformen ist in Abbildung 39 zusammengestellt. In den Sedimenten des Urftsees überwiegen die Bindungen an die organische Fraktion. Der Anteil liegt in den 1960er Jahren bei 60%. Die Bindungen an die leicht nachlieferbare Fraktion, an Manganoxide, sowie an amorphe und gut kristallisierte Eisenoxide betragen durchschnittlich jeweils ca. 15%. Die mobile Fraktion und die Bindungen an Sulfide sind mit Anteilen unter 1% ohne Bedeutung.

Mit der Verringerung des Pb-Eintrages in den 1970er Jahren geht eine geringfügige Veränderung in den Bindungsformverteilungen einher. Die Bindungsanteile in der organischen Fraktion sowie an Manganoxide verringern sich, während gleichzeitig die Anteile der Bindungen an gut kristallisierte Eisenoxide und in der residualen Fraktion ansteigen.

Auch für dieses Element ist damit bei sinkenden Gesamtgehalten eine Veränderung der Bindungen zu weniger mobilen Bindungsformen festzustellen.

Die Veränderungen in den Bindungsformanteilen und den Gesamtgehalten des Arsens ähneln den entsprechenden Verläufen von Pb, sodass die graphische Darstellung in den Anhang gestellt wurde (Abb. A-4). Arsen ist sehr immobil, sodass das Element weder Bindungsanteile in der mobilen, noch der leicht nachlieferbaren Fraktion besitzt. Der überwiegende Teil ist, ähnlich wie bei Pb, an die organische Fraktion (durchschnittlich ca. 45%) gebunden. Die restlichen Bindungen verteilen sich auf die residuale Fraktion (30%), auf Bindungen an amorphe Eisenoxide (15%) und an Manganoxide (10%).

Bei insgesamt sinkenden As-Einträgen verringert sich im Laufe der Jahre, analog zu Blei, der Anteil der Bindung an die organische Fraktion von 48% auf 36%. Stattdessen wird das Metalloid vermehrt in der residualen Fraktion und an gut kristallisierte Eisenoxide gebunden. Die Bindungsanteile des As an Manganoxide und auch an amorphe Eisenoxide verändern sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht.

Insgesamt nimmt damit bei absinkenden As-Einträgen die Mobilität des Elementes ab.

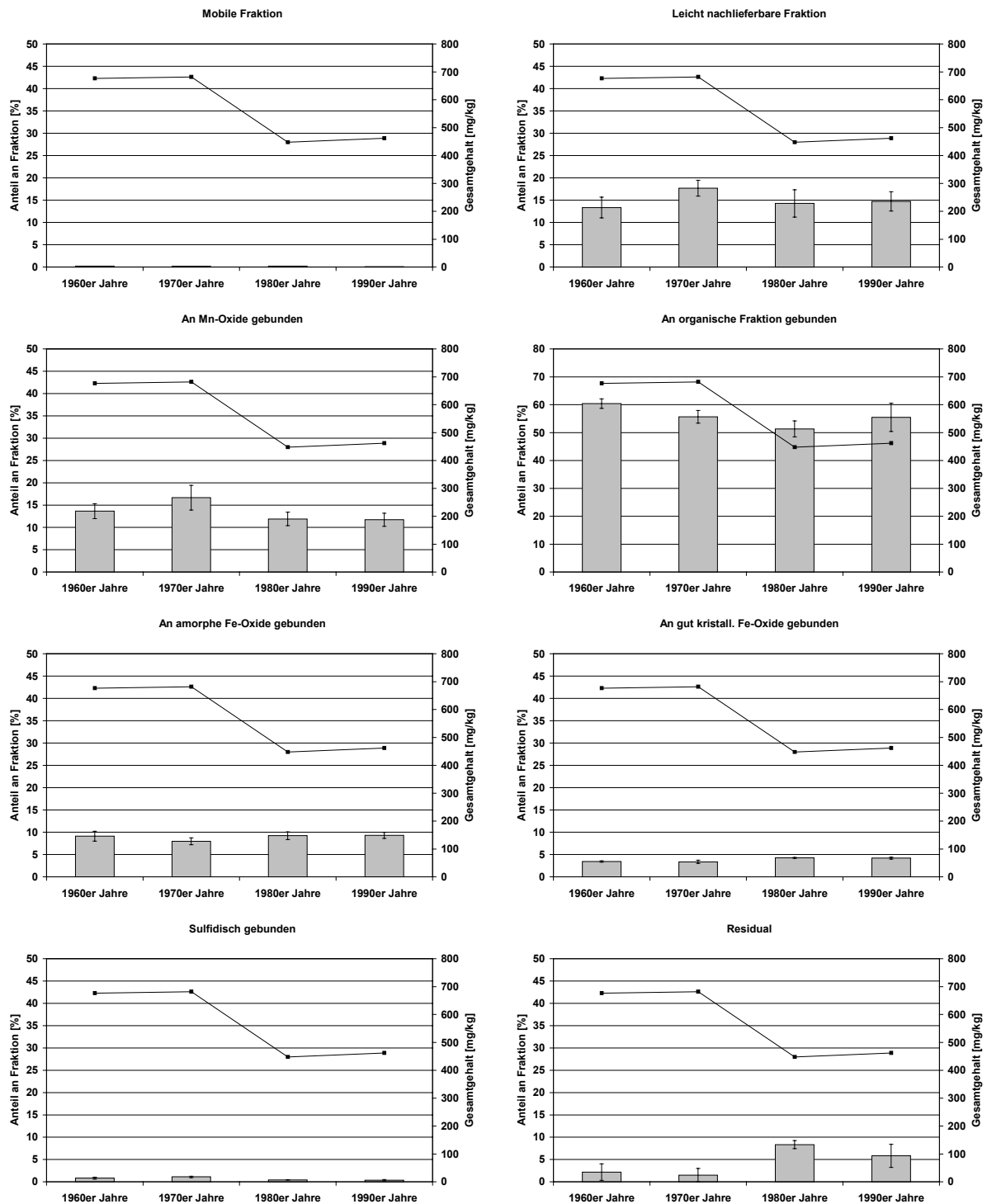


Abbildung 39: Veränderungen der Blei-Bindungsformen im Verlauf der Dekaden von 1964-1999 im Kern U3

## Chrom

Cr ist ein siderophiles Element, welches häufig mit Eisen vergesellschaftet vorkommt. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien von  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  kann das Element beide Ionen in Mineralen wie z.B. den Tonmineralen substituieren. Das Element tritt in vielen Oxidationsstufen auf, von welchen Cr (III) und Cr (VI) die stabilsten sind. Bei pH-Werten  $>6$  liegt Cr (VI) in Anionenform, zumeist als  $\text{CrO}_4^{2-}$  vor. Es wird leichter aus

Sedimentpartikeln freigesetzt und steht über pH-abhängige Reaktionen mit  $\text{HCrO}_4^-$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  im Gleichgewicht. Das Cr (III), welches als  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  vorliegt, ist wesentlich weniger mobil. So nimmt die Löslichkeit bei pH-Werten über vier deutlich ab, bis zur vollständigen Fällung bei einem pH-Wert von 5,5. Chromate werden aufgrund ihrer Eigenschaft als starke Oxidationsmittel, insbesondere unter sauren Bedingungen, leicht durch organische Substanzen reduziert. Es überwiegt in den meisten Sedimenten somit die Cr (III)-Spezies. [ALLOWAY 1999].  $\text{HCrO}_4^-$  sowie  $\text{CrO}_4^{2-}$  werden in starkem Maße spezifisch adsorbiert und bei sinkenden pH-Werten durch Eisenoxide festgelegt [SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992]. Chrom kommt in der Sedimentlösung ebenfalls als organischer Cr- oder Chrom-Karbonato-Komplex vor [ALLOWAY 1999]. Insgesamt ist die Löslichkeit jedoch sehr gering.

Die Chromeinträge verändern sich im Laufe der Dekaden nur geringfügig. Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion zeigen, dass damit ebenfalls kaum Veränderungen in den Bindungsformen einhergehen. Chrom ist mit durchschnittlichen Werten von 70-75% des Gesamtgehaltes überwiegend in der residualen Fraktion (an Tonminerale, oder als schwerlösliches Chromoxid) gebunden. Entsprechend des natürlichen Vorkommens und aufgrund der Affinität von Chromaten zu Eisen ist ein geringerer Teil des Chroms (10%) an gut kristallisierten und amorphen Eisenoxiden zu finden. Die Darstellungen wurden aufgrund der geringen Änderungen der Anteile in den Anhang gestellt (Abb. A-5).

## Kupfer

Kupfer liegt im Sediment unter aeroben Bedingungen in zweiwertiger Form vor. Bei sauren pH-Werten ist  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  die stabile Spezies, in neutralen und alkalischen Böden Kupferhydroxid  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Bei stark negativem Redoxpotenzial liegt Cu in einwertiger Form vor [SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992]. Kupfer wird spezifisch adsorbiert und ist eines der am wenigsten mobilen Spurenmetalle. Bei pH-Werten zwischen 5 und 6 ist das Element zum überwiegenden Teil an Carboxygruppen organischer Komplexliganden gebunden, während bei neutralen Sedimentreaktionen die oxidischen Bindungsformen überwiegen (Adsorption an Mn-, Fe-, und Al-Oxihydrate, okkludiert in Tonminerale [ALLOWAY 1999, SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992]). Bei pH-Werten  $<5$  nimmt die Mobilisierung des Cu deutlich zu.

Im Untersuchungsgebiet tritt Kupfer im Abbaugbiet von Rescheid und Mechernich akzessorisch in eigenen Mineralphasen als Malachit ( $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ) Azurit ( $\text{Cu}_3[\text{OHCO}_3]_2$ ) und als Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) auf [RIBBERT 1985, 1993].

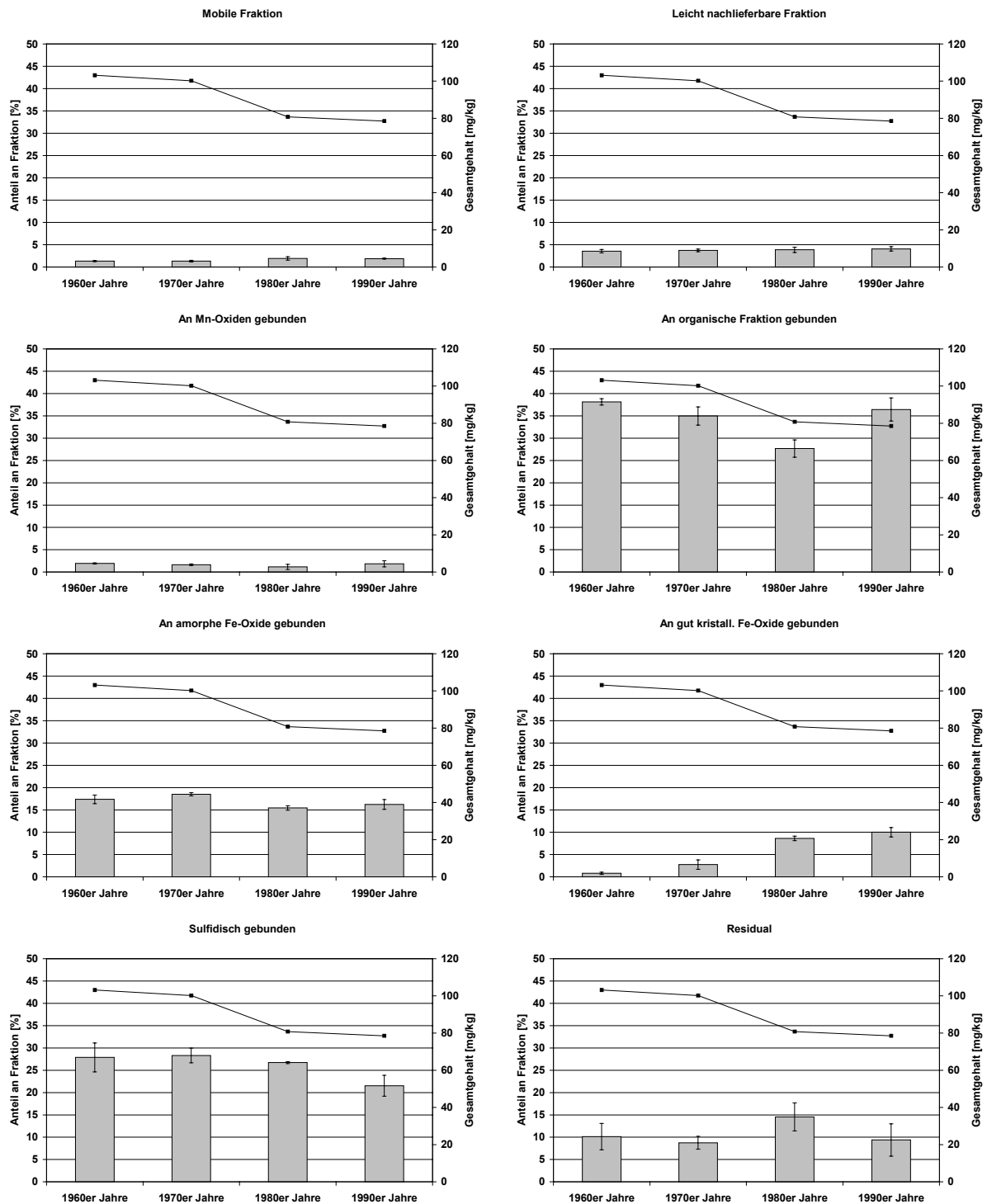


Abbildung 40: Veränderungen der Kupfer-Bindungsformen im Verlauf der Dekaden von 1964-1999 im Kern U3

Kupfer ist überwiegend an die organische Fraktion (durchschnittlich ca. 35%), an Sulfide (durchschnittlich ca. 25%) und an amorphe Eisenoxide (durchschnittlich ca. 15%) gebunden. Der mobile und leicht nachlieferbare Anteil ist mit 2 bzw. 4% ebenso vernachlässigbar wie der Bindungsanteil an Manganoxiden. Cu ist zudem zu ca. 10% im Residual fixiert.

Die Abnahme der Cu-Einträge von den 1970er zu den 1980er Jahren führt auch in der Verteilung der Bindungsformen des Cu zu Veränderungen. Während die Bindungsanteile an

die organische Fraktion und an Sulfide zurückgehen, nehmen im gleichen Maß die Bindungen des Cu an gut kristallisierte Eisenoxide und in der residualen Fraktion zu.

Bei insgesamt sinkenden Cu-Einträgen ergibt sich hiermit auch für Cu eine Abnahme in der Mobilität des Elementes.

Im ganzen gesehen ergibt der Vergleich der untersuchten Elemente, dass die Verringerung der Schwermetallgesamtgehalte im Laufe der Jahrzehnte im Urftsee zu deutlichen Veränderungen in den Bindungsverteilungen der Metalle führte. Es ist eine Tendenz zu einer höheren Stabilität der Bindungen und einer geringeren Mobilität der Elemente zu erkennen, was auf verminderte anthropogene Einträge zurückzuführen ist. Lediglich für Cr ist diese Tendenz aufgrund der geringen Änderungen, die im Bereich der Fehlergrenzen liegen, nicht festzustellen.

#### **4.3.2 Echthausen**

##### **Zink, Nickel und Cadmium**

Im Einzugsgebiet des Stausees Echthausen liegt das Pb-Zn-Erzbergbauggebiet Ramsbeck, eine der größten Erzlagerstätten des Sauerlandes. Zn liegt hier vorwiegend als Sphalerit (ZnS) vor, Cadmium tritt als Begleitelement in den Vererzungen auf [BAUER et al. 1979]. Des Weiteren werden in dieser Zone auch Nickelminerale gefunden [CLAUSEN et al. 1981].

Aufgrund starker Messschwankungen, die sich in einem hohen Fehler in der Mittelwertbildung zeigen, können die Veränderungen der Zn-Bindungsformen in Beziehung zum Gesamtgehalt nur mit größerer Unsicherheit beschrieben werden.

Zink ist in den Sedimenten des Stausees Echthausen durchschnittlich zu jeweils 25% in der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion gebunden und somit deutlich mobiler als in den Sedimenten des Urftsees. Bei insgesamt sehr hohen Zn-Gesamtgehalten liegt das Element damit zum überwiegenden Teil (ca. 50%) in einer ökologisch relevanten Form vor. Die Bindungen an amorphe und gut kristallisierte Eisenoxide, an Sulfide und in der residualen Fraktion betragen durchschnittlich jeweils 10%. Bindungen an Manganoxide und die organische Fraktion sind ohne Bedeutung.

Bis in die 1970er Jahre liegen die Zn-Gesamtgehalte auf sehr hohem Niveau. Danach sinken sie bis in die 1990er Jahre stark ab.

In den 1980er Jahren reduziert sich parallel zur Verringerung der anthropogenen Zn-Einträge der Anteil des Zn in der mobilen Fraktion auf 8%, während der Anteil in der leicht nachlieferbaren Fraktion auf 34% ansteigt.

In den Sedimenten der 1990er Jahre kehrt sich diese Entwicklung trotz weiter sinkender Zn-Einträge um. Der Zn-Anteil in der mobilen Fraktion nimmt wieder auf 35% zu, während er in der leicht nachlieferbaren Fraktion auf 15% zurückgeht.

Mit Beginn der Reduktion der Zn-Einträge in den 1970er Jahren steigt der Zn-Bindungsanteil an gut kristallisierte Eisenoxide von 10 auf 18% an, während der Anteil in der residualen Fraktion zunächst konstant bleibt und in den 1990er Jahren von 16 auf 4%



absinkt. Die Bindungsanteile an die organische Fraktion (ca. 5%), an amorphe Eisenoxide (ca. 9%) sowie an Sulfide (ca. 10%) verändern sich im Laufe der Jahrzehnte im Rahmen der Fehlerbreite nur geringfügig.

Insgesamt ist damit für die 1980er Jahre eine deutliche Verringerung der Mobilität des Zinks bei gleichzeitig sinkenden Zn-Einträgen festzustellen. Die unabhängig von den Zn-Einträgen wieder zunehmende Zn-Mobilität in den 1990er Jahren kann auf die festgestellte Veränderung des pH-Wertes zurückgeführt werden.

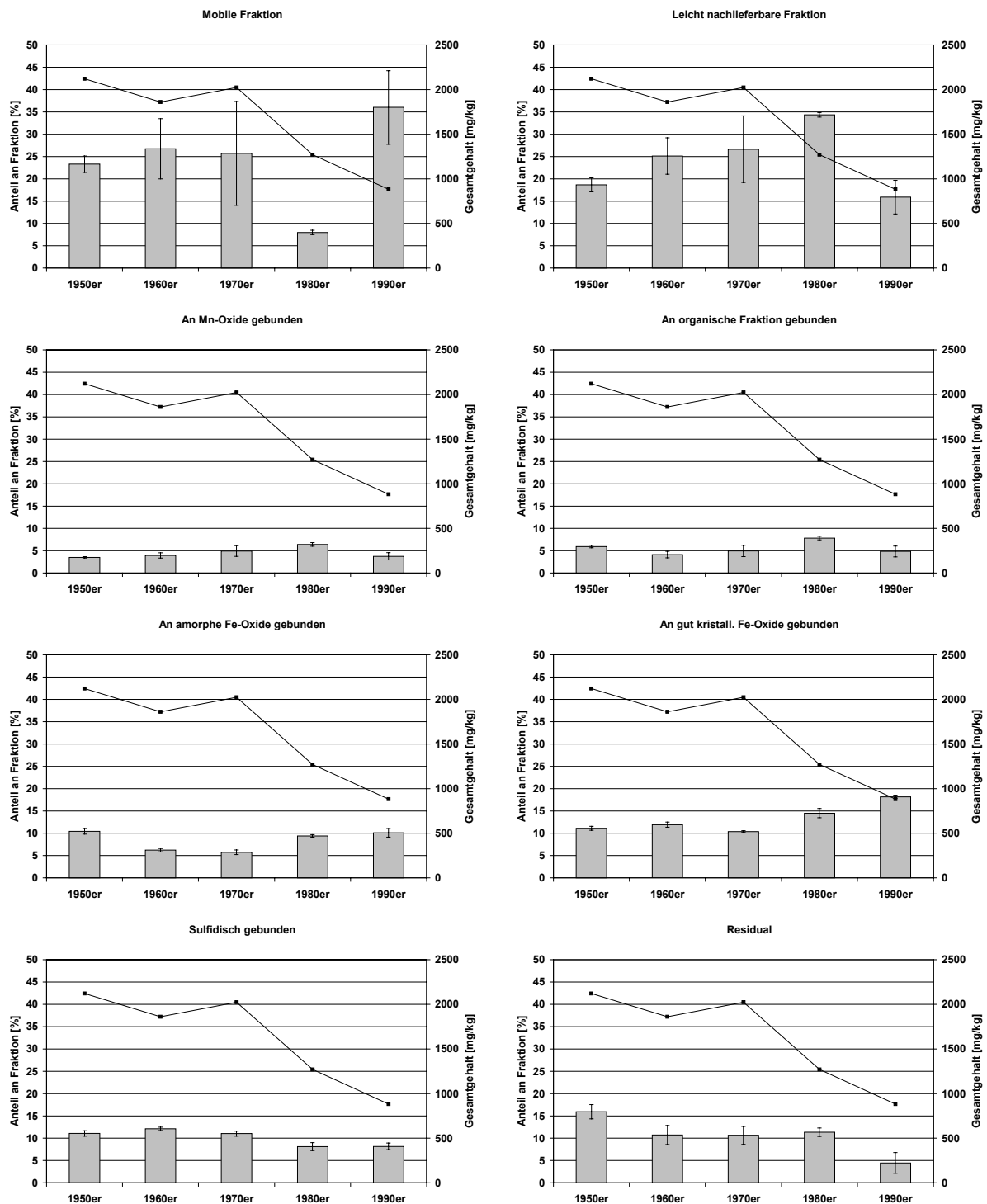


Abbildung 41: Durchschnittliche Zn-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 im Kern E2

Nickel und Zink sind bezüglich der Entwicklung der Gesamtgehalte sowie der Veränderungen der Bindungsformen sehr ähnlich. Die Ergebnisse für Ni sowie die graphische Darstellung sind in den Anhang gestellt (s. Abb. A-7).

Nickel ist durchschnittlich zu 25% in der mobilen (15%) und der leicht nachlieferbaren Fraktion (10%) fixiert. Größere Anteile des Elementes finden sich zusätzlich in der residualen Fraktion (18%) sowie an amorphe (15%) und gut kristallisierte Eisenoxide (20%) und an Sulfide (12%) gebunden. Die Bindungsanteile an Manganoxide (3%) und die organische Fraktion (9%) sind nur von geringer Bedeutung.

Der Nickeleintrag nimmt von den 1950er Jahren bis zu den 1970er Jahren leicht zu und fällt seitdem, wie bereits für Zink beschrieben, stark ab.

Mit der Verringerung des Nickeleintrages sinkt der mobile Anteil des Elementes bis in die 1980er Jahre stark ab, während parallel die Anteile an stabilen Bindungen (Residual, gut kristallisierte Eisenoxide) zunehmen. Auch für Ni ist in den 1990er Jahren unabhängig von den weiter sinkenden Ni-Einträgen wieder eine Zunahme des Anteils an der mobilen Fraktion festzustellen, was auf die o.g. pH-Wert-Veränderung zurückzuführen ist.

Die Bindungsanteile an amorphe Eisenoxide, an die organische Fraktion, an Sulfide und an Manganoxide verändern sich im Laufe der Jahrzehnte nur geringfügig.

Auch für Nickel ist bei geringeren anthropogenen Einträgen eine Verringerung der Mobilität des Elementes bis in die 1980er Jahre feststellbar. In den 1990er Jahren nimmt die Mobilität aufgrund der bereits für Zink beschriebenen pH-Wert-Änderung wieder zu.

Cd weist bezüglich der Bindungsformänderungen und des Verlaufs der Gesamtgehalte eine große Ähnlichkeit zu Ni und Zn auf, sodass die graphische Darstellung in den Anhang gestellt wurde. (s. Abb. A-6).

Cadmium als mobilstes Element ist mit durchschnittlich 65% der Bindungsanteile überwiegend in der mobilen (25%) und der leicht nachlieferbaren Fraktion (40%) gebunden. Die Bindungen an gut kristallisierte Eisenoxide (15%) und Sulfide (15%) sind von vergleichsweise geringer Bedeutung. Die Bindungsanteile aller übrigen Fraktion liegen unter 5%.

Der Cadmiumeintrag nimmt von den 1950er Jahren bis zu den 1970er Jahren leicht zu und fällt analog zu Zink und Nickel seitdem stark ab.

Mit dem Rückgang der Cd-Einträge sinkt der Anteil der mobilen Fraktion zunächst ab, während parallel der Anteil der leicht nachlieferbaren Fraktion zunimmt. Insgesamt verändert sich der Anteil der ökologisch relevanten Fraktionen damit nur geringfügig, da sich lediglich die Anteile zwischen der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion verschieben. Auch für Cadmium ist unabhängig von den absinkenden Cd-Einträgen in den 1990er Jahren wieder eine Zunahme der Mobilität aufgrund der pH-Wert-Änderungen festzustellen.

Parallel zu der Reduktion der Cd-Einträge verringert sich der an Sulfide gebundene Anteil stark. Gleichzeitig steigt der Anteil der Bindungen an gut kristallisierte Eisenoxide und in der residualen Fraktion an.

Insgesamt nimmt somit auch bei Cd die Mobilität des Elementes bei Verringerung des anthropogenen Cd-Eintrages bis in die 1980er Jahre ab und steigt danach aufgrund der pH-Wert-Veränderung wieder an.

## **Blei**

Blei wurde im Einzugsgebiet des Stausees Echthausen ebenfalls im Erzbergbaurevier Ramsbeck als Galenit (PbS) abgebaut.

Blei ist in den Sedimenten des Stausees Echthausen durchschnittlich zu ca. 35% in der mobilen (10%) und in der leicht nachlieferbaren Fraktion (25%) gebunden und damit erheblich mobiler als in den Urftseesedimenten. Bindungen an die organische Fraktion (ca. 35%) und an Manganoxide (15%) sind ebenfalls von Bedeutung. Die Anteile der übrigen Fraktionen liegen durchschnittlich unter 5% und sind daher zu vernachlässigen.

Der Pb-Eintrag erreicht in den 1960er Jahren sein Maximum. In den 1970er Jahren sinkt er zunächst langsam und anschließend, analog zu den anderen Elementen, sehr stark ab. Mit der Verringerung des hohen anthropogen bedingten Bleieintrages in den 1980er Jahren verringern sich die Anteile in der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion auf zusammen 15%. Stattdessen wird Pb mit einem Anteil von 50% überwiegend in der organischen Fraktion gebunden.

In den 1990er Jahren steigen auch bei Pb die Bindungsanteile in der mobilen Fraktion nochmals an.

Damit ist auch Pb bis in die 1980er Jahre bei insgesamt sinkenden Pb-Einträgen weniger mobil gebunden. In den 1990er Jahren steigt die Mobilität dann noch einmal an.

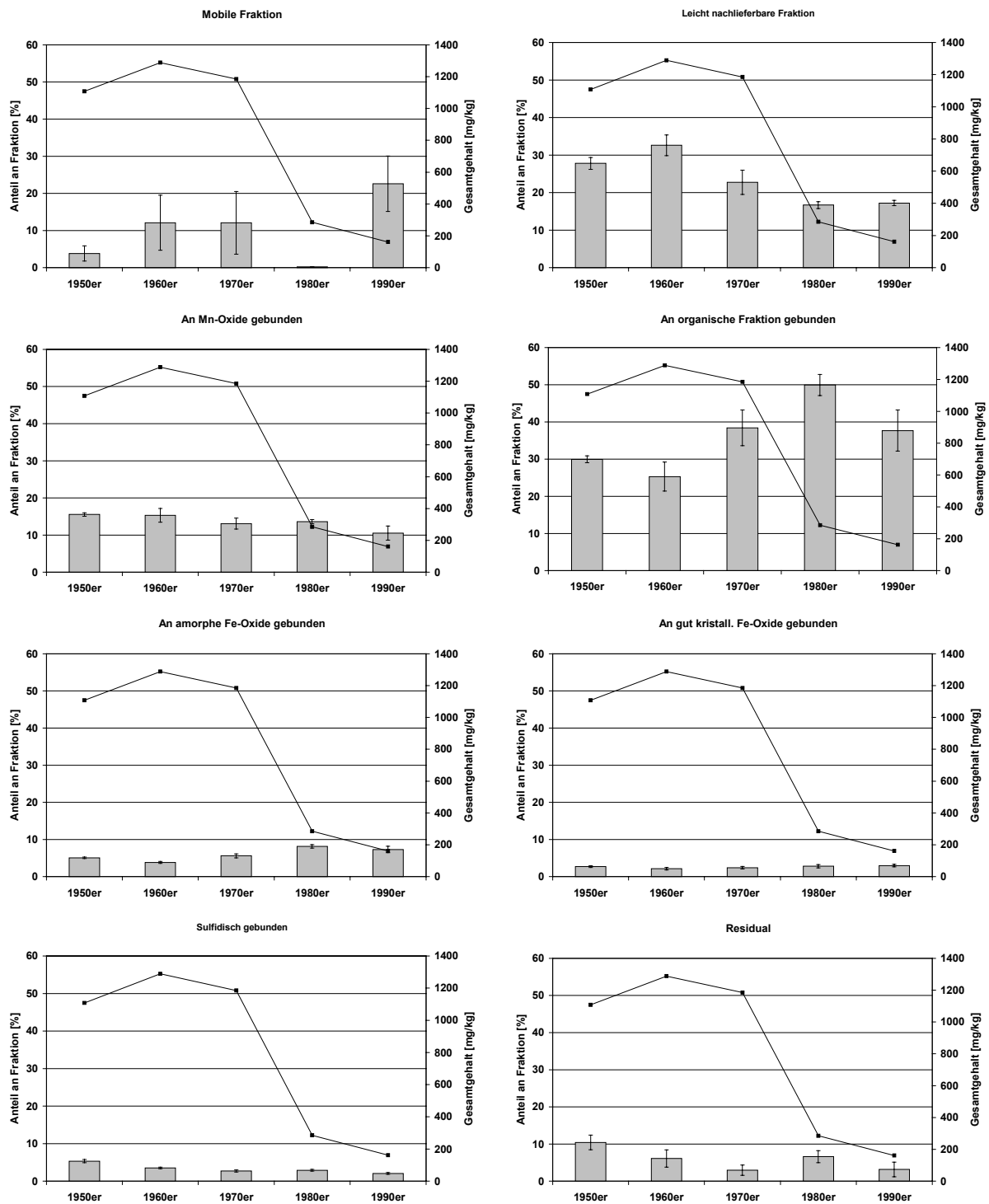


Abbildung 42: Durchschnittliche Blei-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 im Kern E2

## Chrom

Chrom ist in den Sedimenten des Stausees im Durchschnitt überwiegend in der residualen Fraktion (70%) und, weniger umfangreich, an amorphe Eisenoxide (20%) gebunden. Die übrigen Bindungsanteile sind ohne Bedeutung und liegen unter 5%.

Der Chromeintrag ins Sediment erreicht seinen Höhepunkt in den 1960er Jahren, fällt in den 1970er Jahren zunächst langsam und in den folgenden Jahren sehr stark ab.

Mit diesem Rückgang verringert sich der Anteil der Cr-Bindungen an amorphe Eisenoxide signifikant auf 8%. Cr ist stattdessen zu 82% in der residualen Fraktion und damit erheblich stabiler gebunden.

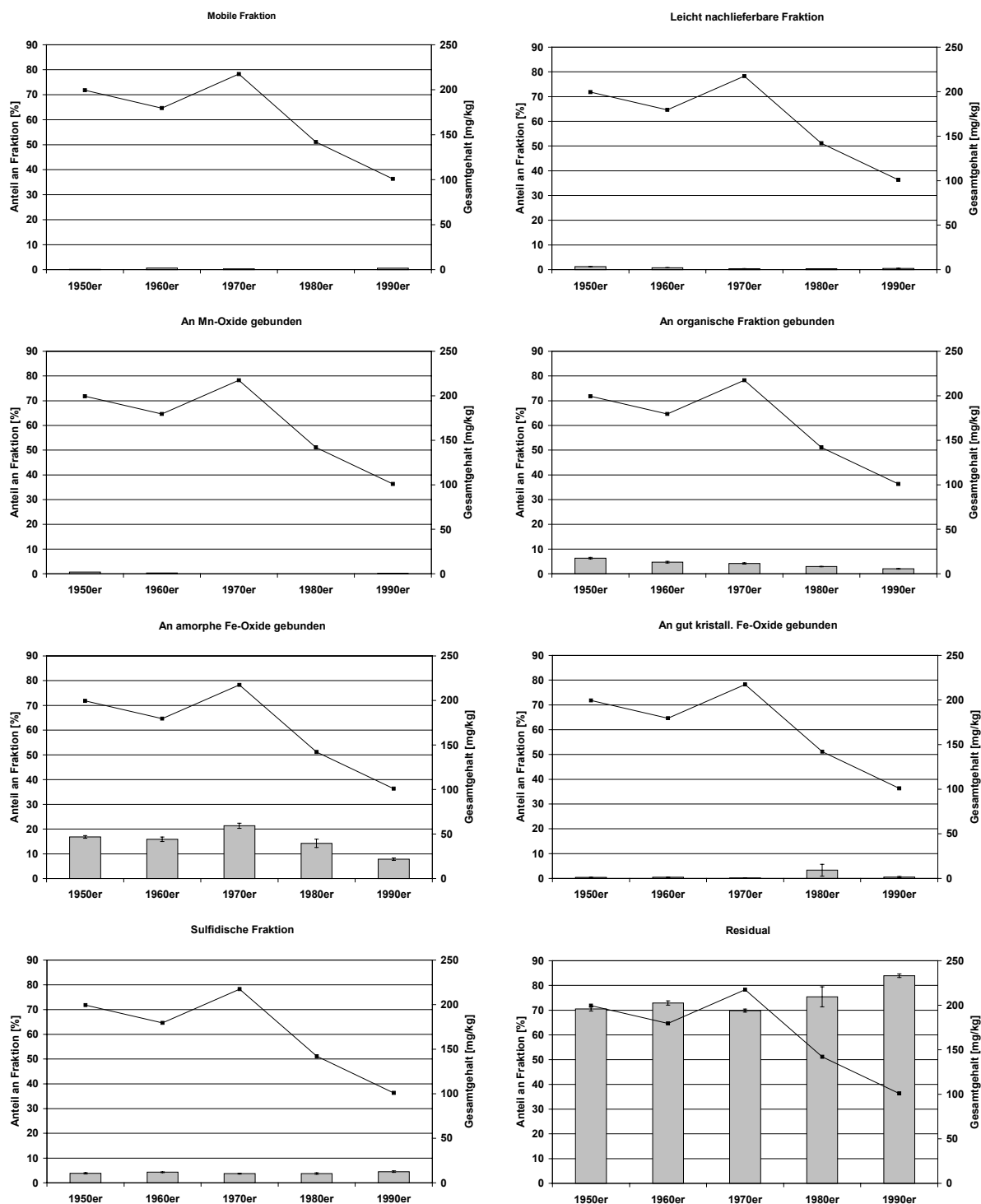


Abbildung 43: Durchschnittliche Chrom-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 im Kern E2

Wie die nachfolgenden Abbildung 44 verdeutlicht, erfolgte die Bindung des eingetragenen Cr hauptsächlich an amorphe Eisenoxide, sodass diese Fraktion den anthropogenen Anteil an der Gesamtbelastung des Sedimentes gut widerspiegelt.

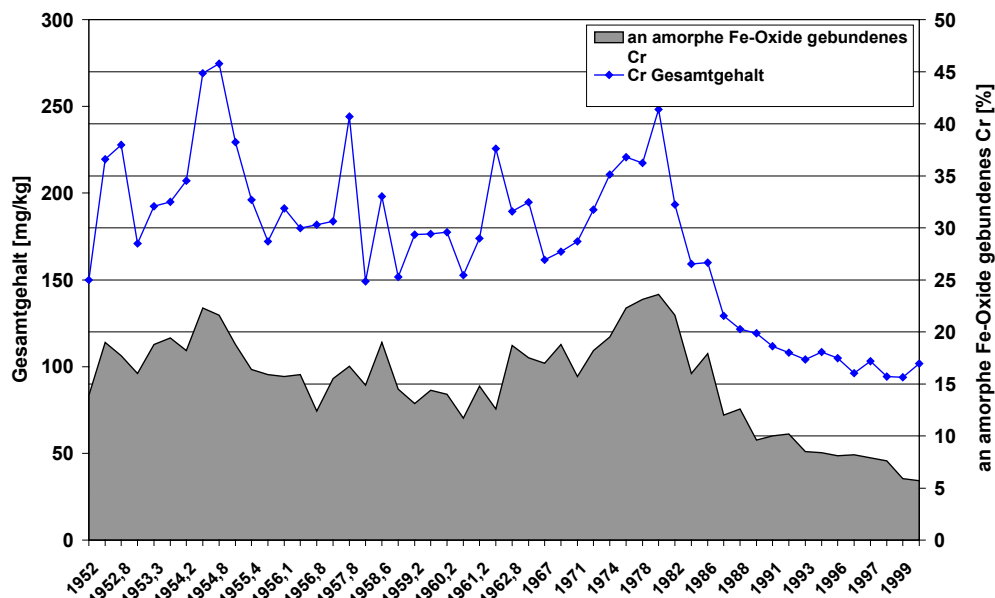


Abbildung 44: Veränderungen des Cr-Gesamtgehaltes und des an amorphe Eisenoxide gebundenen Anteils im Kern E2 (Zeitskala nicht linear)

## Kupfer und Arsen

Kupfer wurde an verschiedenen Stellen im Einzugsgebiet des Stausees Echthausen abgebaut. In Erzen des Bergbaureviers Ramsbeck tritt Kupfer akzessorisch als Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) auf [PODUFAL 1996]. Arsen wurde als Arsenopyrit gefunden [PODUFAL 1996].

Im Kern E2 ist Kupfer, durchschnittlich gesehen, überwiegend an Sulfide (45%) sowie zu jeweils 15% an die organische Fraktion, an gut kristallisierte Eisenoxide und in der residualen Fraktion gebunden. Die Bindungen an amorphe Eisenoxide (10%) sowie an die mobile und die leicht nachlieferbare Fraktion (jeweils <5%) sind von geringerer Bedeutung. Die Kupfereinträge sinken seit den 1950er Jahren kontinuierlich ab.

Parallel zu dieser Eintragsverringerung sinkt bis in die 1980er Jahre der Cu-Bindungsanteil in der residualen Fraktion von 20 auf 6% ab. Stattdessen wird das Element stärker an Sulfide gebunden, deren Bindungsanteil von 37 % auf 49 % ansteigt. In den 1990er Jahren ist trotz weiterer Eintragsverringerungen eine Umkehrung dieser Entwicklung (Abnahme des Sulfidanteils, Zunahme des Residualanteils) festzustellen. Gleichzeitig kann eine Zunahme des Bindungsanteils in der sonst unbedeutenden mobilen (10%) und der organischen Fraktion (20%) beobachtet werden. Ursache hierfür ist der Anstieg des pH-Wertes auf 6,5, der zur geringeren Stabilität von  $\text{Cu}_2\text{S}$  führt [NEUMANN-MAHLKAU 1985].

Die Cu-Bindungsanteile an amorphe Eisenoxide (10%) bleiben unverändert. Der Anteil der Bindungen an gut kristallisierte Eisenoxide nimmt bis in die 1970er Jahre auf 21% zunächst zu und fällt anschließend wieder ab.

In geringerem Umfang zeigt sich damit auch für Cu, dass die Mobilität des Elementes bis in die 1980er Jahre aufgrund von absinkenden Cu-Einträgen zunächst abnimmt und anschließend in den 1990er Jahren durch pH-Wert-Verschiebungen wieder ansteigt.

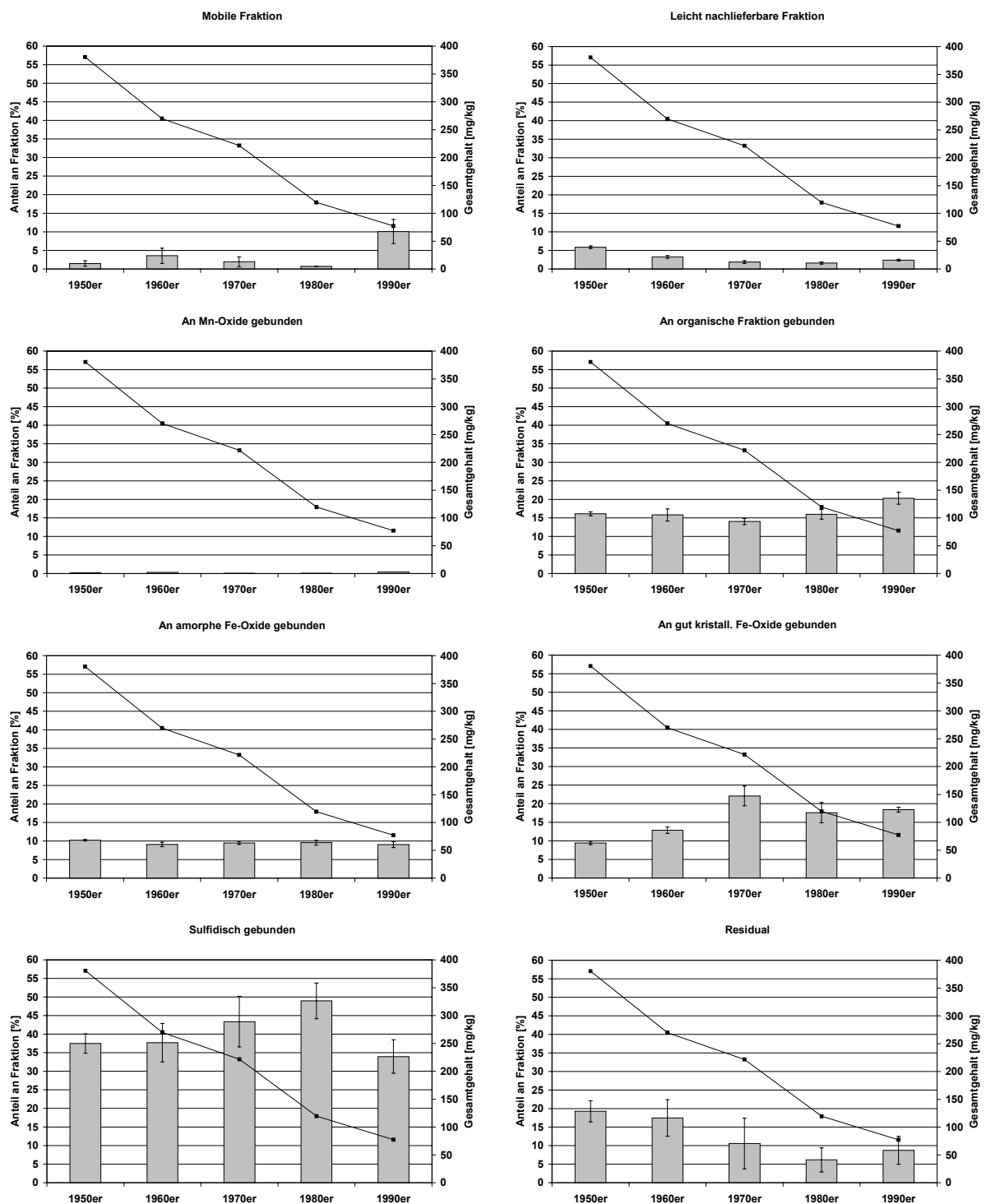


Abbildung 45: Durchschnittliche Kupfer-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 im Kern E2

Arsen ist im Durchschnitt zu ca. 40% an Manganoxide, zu ca. 35% an die organische Fraktion, zu 15% in der residualen Fraktion, zu 10% an amorphe Eisenoxide und zu ca. 5% in der mobilen Fraktion gebunden.

Der Verlauf des Arseneintrages in den betrachteten Dekaden entspricht mit einem kontinuierlichen Rückgang seit den 1950er Jahren dem des Kupfers.

Parallel mit der Reduktion der As-Einträge nimmt der Bindungsanteil in der organischen Fraktion kontinuierlich von 43% auf 28% ab. Der Bindungsanteil in der residualen Fraktion geht von 20 auf 5% zurück. Stattdessen ist das Metalloid zunehmend an Manganoxide gebunden, deren Anteil von 11 auf 70% ansteigt. Die Bindungen an andere Phasen verändern sich nicht wesentlich.

Die Ergebnisse und die graphische Darstellung wurden in den Anhang gestellt (s. Abb. A-8).

### **4.3.3 Harkortsee**

In den Harkortseesedimenten können die Veränderungen der Schwermetallbindungen in Abhängigkeit von steigenden anthropogenen Einträgen sehr deutlich beobachtet werden. Der direkte Vergleich dieser Ergebnisse mit den Bindungsverhältnissen in Sedimenten mit vorwiegend geogen bedingten Schwermetallanteilen, wie sie im ehemaligen Auenboden, d.h. in den Sedimenten „vor 1943“, zu finden sind, unterstreicht die Unterschiedlichkeit der Bindungsformverteilungen je nach Herkunft der Schwermetalle. Wie die Ergebnisse der Schwermetalluntersuchungen im Vergleich mit den regionalen Hintergrundgehalten zeigen (vergl. Tabelle 24), sind die Auensedimente nur gering belastet und die Elemente weit geringer angereichert als in den darüber abgelagerten Seesedimenten. Es ist daher von einem erheblich höheren Schwermetallanteil geogener Herkunft auszugehen.

### **Zink, Nickel, Cadmium**

Der Zn-, Ni- und Cd-Gesamtgehalt ist, wie bei den anderen Stauseesedimenten auch über viele Bindungspartner verteilt.

Mit einem durchschnittlichen Anteil von 15% in der mobilen und 20% in der leicht nachlieferbaren Fraktion ist Zink zu einem Großteil ökologisch wirksam gebunden. Jeweils 15% des Zn sind an amorphe und gut kristallisierte Eisenoxide, an die organische Fraktion sowie in der residualen Fraktion gebunden. Bindungen an Sulfide und Manganoxide sind von geringerer Bedeutung.

In den Auensedimenten („Vor 1943“) ist Zn zu 45% an beide Eisenoxidphasen, zu 27% in der residualen Fraktion, zu 10% an die organische Fraktion und nur zu jeweils ca. 5% in der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion gebunden.



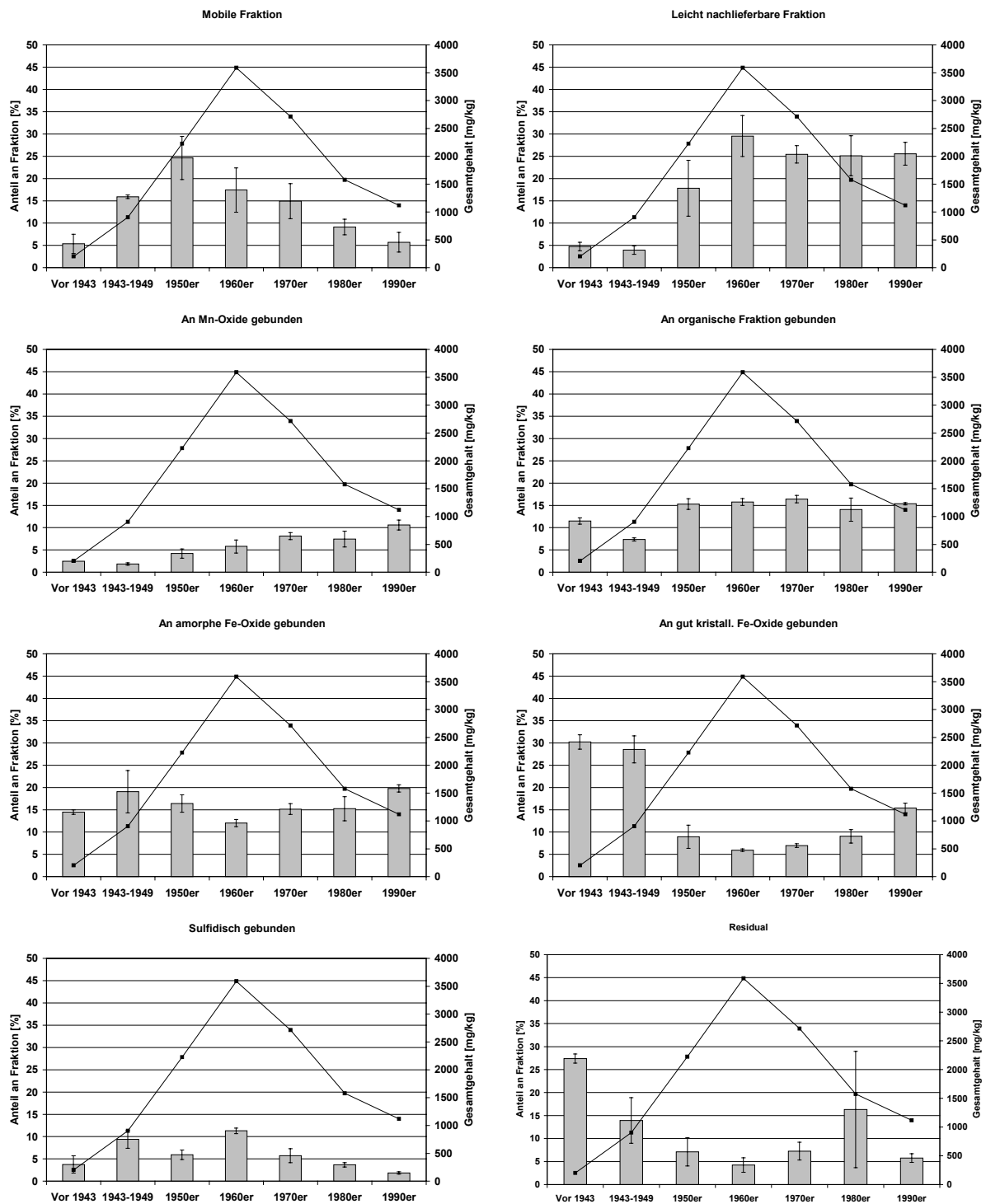


Abbildung 46: Durchschnittliche Zink-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 und vor 1943 im Kern H7

Die Zinkeinträge steigen bis zu ihrem Maximum in den 1960er Jahren stark und fallen seitdem kontinuierlich ab.

Mit diesem Anstieg nimmt gleichzeitig bis in die 1950er Jahre der Anteil der mobilen Fraktion bis auf 25% zu. In den folgenden Jahrzehnten fällt er dann stetig bis auf 5% in den 1990er Jahren ab. Der Anteil der leicht nachlieferbaren Fraktion nimmt hingegen bis in die 1960er Jahre zu, sinkt dann zunächst mit den sich verringern Zn-Einträgen leicht ab und

bleibt seit dem Beginn der 1970er Jahre nahezu konstant. Addiert man beide Fraktionen zur ökologisch relevanten Fraktion auf, so korreliert der zeitliche Verlauf dieses Anteils gut mit den Zn-Einträge und erreicht in den 1960er Jahren Maximalwerte von bis zu 48 % der Bindungsanteile (s. Abbildung 47). Insgesamt wird hiermit der anthropogen eingetragene Zinkanteil gut repräsentiert.

Die Zn-Bindungsanteile an amorphen und gut kristallisierten Eisenoxiden sowie der residualen Fraktion verhalten sich gegenläufig zu den Veränderungen des Zinkeintrags. Die Anteile dieser Bindungen finden sich verstärkt in den Auensedimenten, zunehmend aber auch in den Sedimenten aus den Jahrzehnten nach 1969, in denen die Zinkeinträge wieder absinken und spiegeln damit die stabileren Bindungsverhältnisse des geogen eingetragenen Zinks wider.

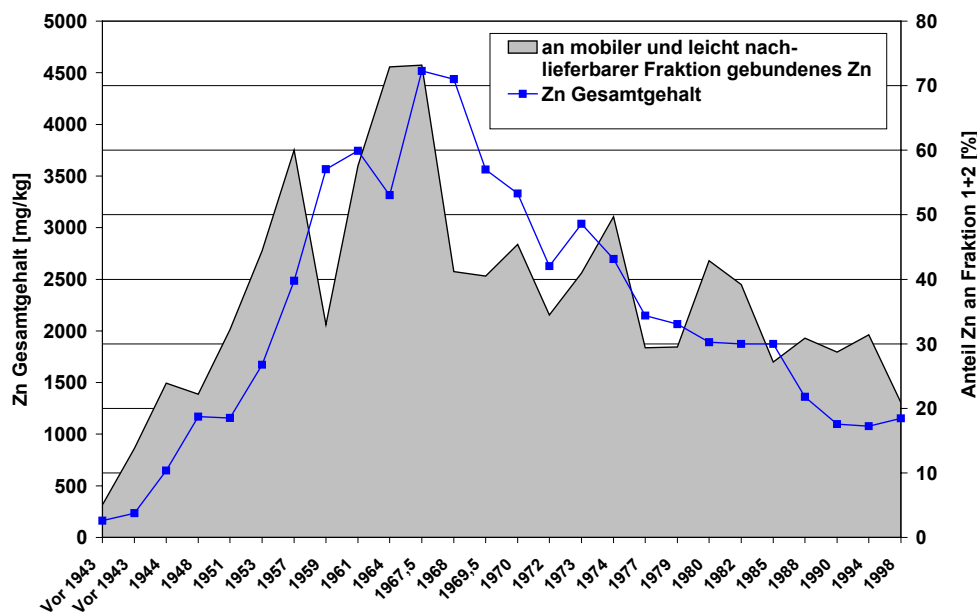


Abbildung 47: Veränderungen der Zn-Gesamtgehalte und der Bindungsanteile in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion im Kern H7 (Zeitskala nicht linear)

Ähnliche Verhältnisse können auch für Nickel und Cadmium festgestellt werden. Die Ergebnisse und die graphischen Darstellungen wurden in den Anhang gestellt. (s. Abb. A-9 und A-10).

Ni ist durchschnittlich zu 15% an die mobile und zu ca. 10% an die leicht nachlieferbare Fraktion gebunden. Weitere Bindungen erfolgen zu jeweils 20% an gut kristallisierte und an amorphe Eisenoxide sowie an die residuale Fraktion. Ca. 10% des Ni sind an die organische Fraktion gebunden.

In den Auensedimenten ist Ni zu 40% in der residualen Fraktion, zu 30% an gut kristallisierte Eisenoxide, zu 10% an amorphe Eisenoxide und nur zu 4% in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion gebunden.

Der Ni-Eintrag erreicht, analog zu Zn, sein Maximum ebenfalls in den 1960er Jahren und fällt danach kontinuierlich ab.

Parallel zum Verlauf der anthropogenen Einträge nimmt der Anteil der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion zunächst bis auf 33% zu (1960er Jahre) und nimmt

anschließend bei sinkenden Einträgen wieder ab. Ein entsprechender Verlauf ist auch für die Bindungsanteile in der organischen Fraktion und an amorphen Eisenoxiden zu verzeichnen. Die an die gut kristallisierten Eisenoxide sowie an die residualen Fraktion gebundenen Nickelanteile verhalten sich invers zu den Nickeleinträgen. Sie erreichen in den 1960er Jahren mit Bindungsanteilen von jeweils 10% ein Minimum und nehmen anschließend stetig zu.

Die starke Zunahme der Ni-Anteile in der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion bis in die 1960er Jahre kann folglich direkt auf den Anstieg der anthropogen verursachten Ni-Einträge zurückgeführt werden, während deren Rückgang als Ursache für die Zunahme der Bindungsanteile in den stabileren Phasen (Residual, gut kristallisierte Eisenoxide) anzusehen ist. Dies wird auch durch die Bindungsverhältnisse im Auensediment bestätigt.

Cd ist auch in den Harkortseesedimenten besonders mobil und durchschnittlich zu 20% in der mobilen und zu 35% in der leicht nachlieferbaren Fraktion gebunden. Weitere 20% des Cd sind in der residualen Fraktion und 10% in der organischen Fraktion fixiert.

Die Veränderungen der Cd-Einträge verlaufen analog zu denen des Ni und Zn mit maximalem Eintrag in den 1960er Jahren.

In den Auensedimenten („vor 1943“) finden sich 82% des Cd in der residualen Fraktion wieder. Der Anteil des mobilen Cd ist hier mit 18 % relativ niedrig.

Die Cd-Anteile in der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion korrelieren eng mit den Veränderungen der anthropogenen Cd-Einträge. Ihr Anteil steigt in den 1960er Jahre bis auf 63% an und nimmt dann parallel zur Verringerung des Eintrages ab. Die Anteile des an Manganoxide sowie an Sulfide gebundenen Cd verlaufen ebenfalls parallel zu den Schadstoffeinträgen, erreichen jedoch nur maximale Werte von jeweils 8 – 10% in den 1960er Jahren und fallen anschließend auf Null zurück.

Umgekehrt zur Entwicklung der Cd-Einträge verhält sich der Anteil des in der residualen Fraktion fixierten Elementes. In den 1960er Jahren befinden sich lediglich 2% in dieser Bindung.

Hieraus ergibt sich auch für Cadmium, dass der sehr starke Anstieg in der Mobilität des Cd in den 1950er-1970er Jahren unmittelbar auf die hohen anthropogenen Einträge zurückzuführen ist, während der residual gebundene Cd-Anteil, wie in den Auensedimenten ebenfalls feststellbar, den Cd-Anteil geogener Herkunft repräsentiert.

## **Blei und Arsen**

Pb ist in den Sedimenten des Harkortsees im Durchschnitt überwiegend an die organische Fraktion (60%) gebunden. Geringere Anteile (jeweils 10%) sind in der leicht nachlieferbaren Fraktion sowie an Mangan- und an amorphe Eisenoxide gebunden. Die übrigen Bindungen sind mit Anteilen unter 10% ohne Bedeutung.

In den Sedimenten der ehemaligen Aue („vor1943“) ist Pb ebenfalls vorwiegend an organische Substanzen gebunden (ca. 58%). Weitere nennenswerte Anteile finden sich noch in der leicht nachlieferbaren Fraktion (ca. 12%) sowie an amorphe Eisenoxide gebunden (ca. 10%).

Die Pb-Einträge verlaufen analog zu denen der bereits beschriebenen Elemente mit maximalen Werten in den 1960er Jahren.

Für den mobilen und den leicht nachlieferbaren Anteil der Pb-Bindungen lässt sich ein enger positiver Zusammenhang mit dem anthropogenen Pb-Eintrag feststellen. Dies gilt jedoch nicht für die 1960er und den Beginn der 1970er Jahre. Zunächst steigt der mobile und leicht nachlieferbare Anteil parallel zum Anstieg des Pb-Eintrages bis in die 1950er Jahre an, fällt dann trotz weiter steigender Einträge in den 1960er Jahren ab und verläuft erst mit Ende der 1970er Jahre wieder parallel zum Pb-Gesamtgehalt im Sediment.

Ein genau inverses Verhalten lässt sich für den Bindungsanteil in der organischen Fraktion feststellen. Bis in die 1950er Jahre nimmt dieser Anteil ab, verläuft in den 1960er und 1970er Jahren parallel zum Pb-Gesamteintrag und steigt mit Ende der 1970er Jahre wieder an. Die Bindungsanteile an Manganoxide und amorphe Eisenoxide verändern sich im Laufe der Jahrzehnte kaum.

Ursache dieser unerwarteten Veränderungen in den Bindungsverhältnissen in den 1960er und zu Beginn der 1970er Jahre ist der sehr hohe Phosphoreintrag von maximal 3,7 % in das Sediment des Harkortsees, der zur festgestellten Veränderung in der Pb-Mobilität führt.

Der Pb-Gehalt der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion korreliert hochsignifikant ( $r=0,86$ ) mit dem Pb-Gesamtgehalt. Ausgenommen hiervon sind die Jahre von 1960-1973 (s. Abbildung 48 links). In diesen Jahren korreliert der mobile und der leicht nachlieferbare Anteil stattdessen negativ mit dem Phosphorgehalt des Sedimentes ( $r=-0,84$ ). P korreliert gleichzeitig hochsignifikant mit dem Pb-Gehalt der organischen Fraktion ( $r=0,85$ ) (s. Abbildung 48 rechts), was die unerwartete Zunahme dieses Bindungsanteils in den 1960er und zu Beginn der 1970er Jahre erklärt. P wird hierbei entweder wie von ZELEN (1995) beschrieben an die organische Fraktion gebunden und steigert so deren Affinität zu Blei, oder es bildet sich unmittelbar Bleiphosphat, das im Rahmen des hier durchgeführten Extraktionsverfahrens durch  $\text{NH}_4$ -EDTA-Lösung im Extraktionsschritt 4 gelöst wird und fälschlicherweise damit der organischen Fraktion zugerechnet wird. Beide Möglichkeiten führen zu dem beobachteten Absinken der Pb-Mobilität.

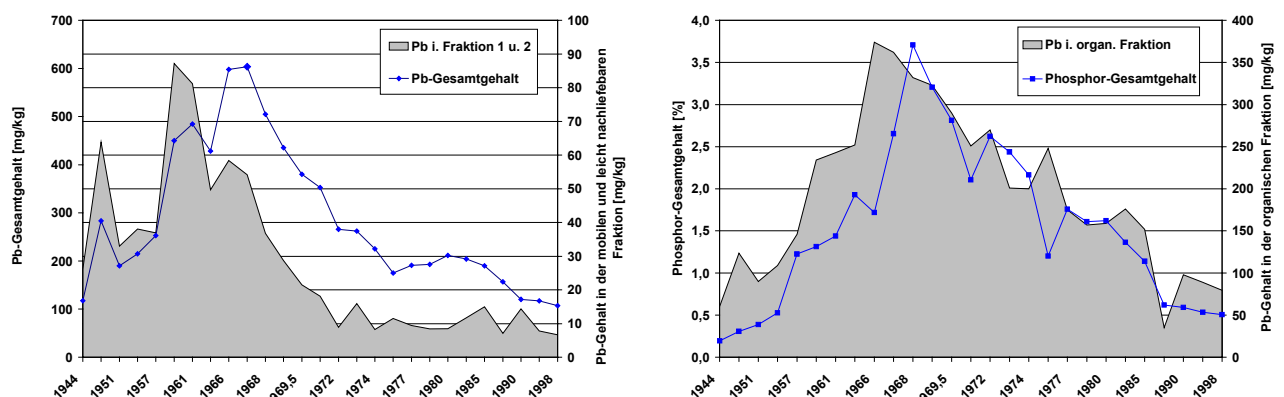


Abbildung 48: Veränderungen des Pb-Gehaltes in der leicht nachlieferbaren Fraktion im Vergleich mit dem Phosphor- und dem Bleigesamtgehalt im Kern H7

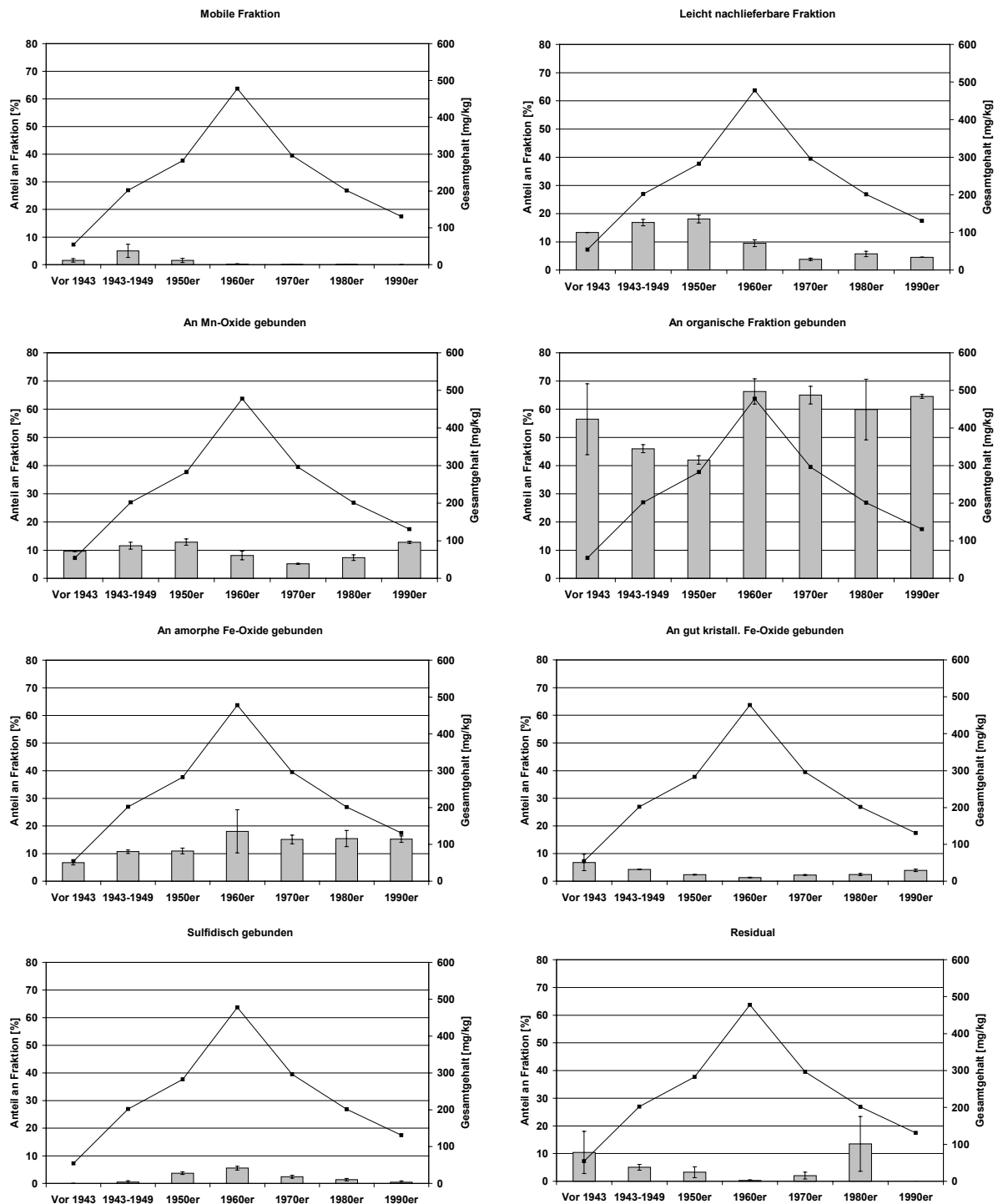


Abbildung 49: Durchschnittliche Blei-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 und vor 1943 im Kern H7

Zusammenfassend lässt sich festhalten:

Während durch anthropogene Pb-Einträge die Mobilität des Bleis zunächst zunimmt, führt der verstärkte Eintrag von Phosphor in den 1960er Jahren zu einer Verringerung der Mobilität. Erst zu Beginn der 1970er Jahre sinken sowohl die P- als auch die Pb-Einträge ab, sodass sich die Anteile der beiden Fraktionen dann parallel zur Entwicklung des Pb- und des P-Gesamtgehaltes entwickeln.

Die Ergebnisse und die graphische Darstellung für As wurden in den Anhang gestellt. (s. Abb. A-11). As zeigt ein ähnliches Bindungsverhalten wie Pb und ist durchschnittlich zu 75% in der organischen Fraktion fixiert. Weitere 10% des As sind jeweils an Manganoxide und an amorphe Eisenoxide gebunden.

In den Auensedimenten wird As fast vollständig (98%) an die organische Fraktion gebunden.

Die As-Einträge verlaufen analog zu denen der bereits beschriebenen Elemente mit maximalen Werten in den 1960er Jahren.

Die Bindungsanteile an die organische Fraktion nehmen zunächst bis in die 1950er Jahre bei steigenden Arseneinträgen von ca. 98% auf 50% ab, während im gleichen Zeitraum die Bindung an amorphe Eisenoxide von 15 auf 30% zunimmt. In den 1960er und 1970er Jahren steigt der Anteil des organisch gebunden Arsen wieder an und erreicht bei absinkenden Gesamtgehalten in den 1990er Jahren einen Bindungsanteil von 82%. Die Anteile der Bindung an amorphe Eisenoxide nehmen seit den 1940er Jahren kontinuierlich ab. Die Bindung im Residual korreliert positiv mit den Gesamteinträgen, die Bedeutung ist aber mit maximalen Bindungsanteilen von 12% eher gering. Umgekehrt verhalten sich die Bindungsanteile an Manganoxide, die nach einem Minimum von 8% in den 1960er Jahre in den 1990er Jahren bei insgesamt geringen Arseneinträgen einen Wert von 22% erreichen.

Insgesamt kann für Arsen eine Veränderungen der Bindungsanteile bei steigenden anthropogenen Einträgen von der organischen Fraktion zu Bindungen ans Residual bzw. zu geringen Anteilen an amorphe Eisenoxide festgestellt werden.

## **Chrom**

Cr ist auch in den Sedimenten des Harkortsees überwiegend in der residualen Fraktion (durchschnittlich ca. 70%) gebunden. Ein geringer Anteil ist an amorphe Eisenoxide (durchschnittlich 15%) sowie an gut kristallisierte Eisenoxide (durchschnittlich ca. 11%) gebunden.

In den Auensedimenten findet sich der Großteil des Cr im Residual (85%). Andere Bindungen sind hier ohne Bedeutung.

Wie bei den anderen Elementen ebenfalls festgestellt, erreichen die Cr-Einträge in den 1960er Jahren ihr Maximum und sinken danach kontinuierlich ab.

Der Cr-Bindungsanteil in der residualen Fraktion spiegelt, wie auch die Bindungsverteilung in den Auensedimenten bestätigt, den geogenen Anteil sehr gut wider. Mit zunehmenden anthropogenen Cr-Einträgen und somit prozentual geringeren geogenen Einträgen nimmt der Anteil des Cr in der residualen Fraktion von ehemals 90% in den 1940er Jahren auf 43% in den 1960er Jahren ab und steigt in den folgenden Jahrzehnten bei gleichzeitig sinkenden anthropogen bedingten Cr-Einträgen wieder auf 63% an. Das anthropogen eingetragene Cr wird hingegen hauptsächlich an amorphe Eisenoxide gebunden, deren Bindungsanteil in den 1960er Jahren von ehemals ca. 6% in den 1940er Jahren auf ca. 30% ansteigt (s. Abbildung 51). In den 1940er und 1950er Jahren steigt der Anteil des an die organische Fraktion gebundenen Chroms leicht bis auf 12% an, sinkt danach aber wieder stetig ab. Die weiteren Bindungsformen sind ohne Bedeutung.

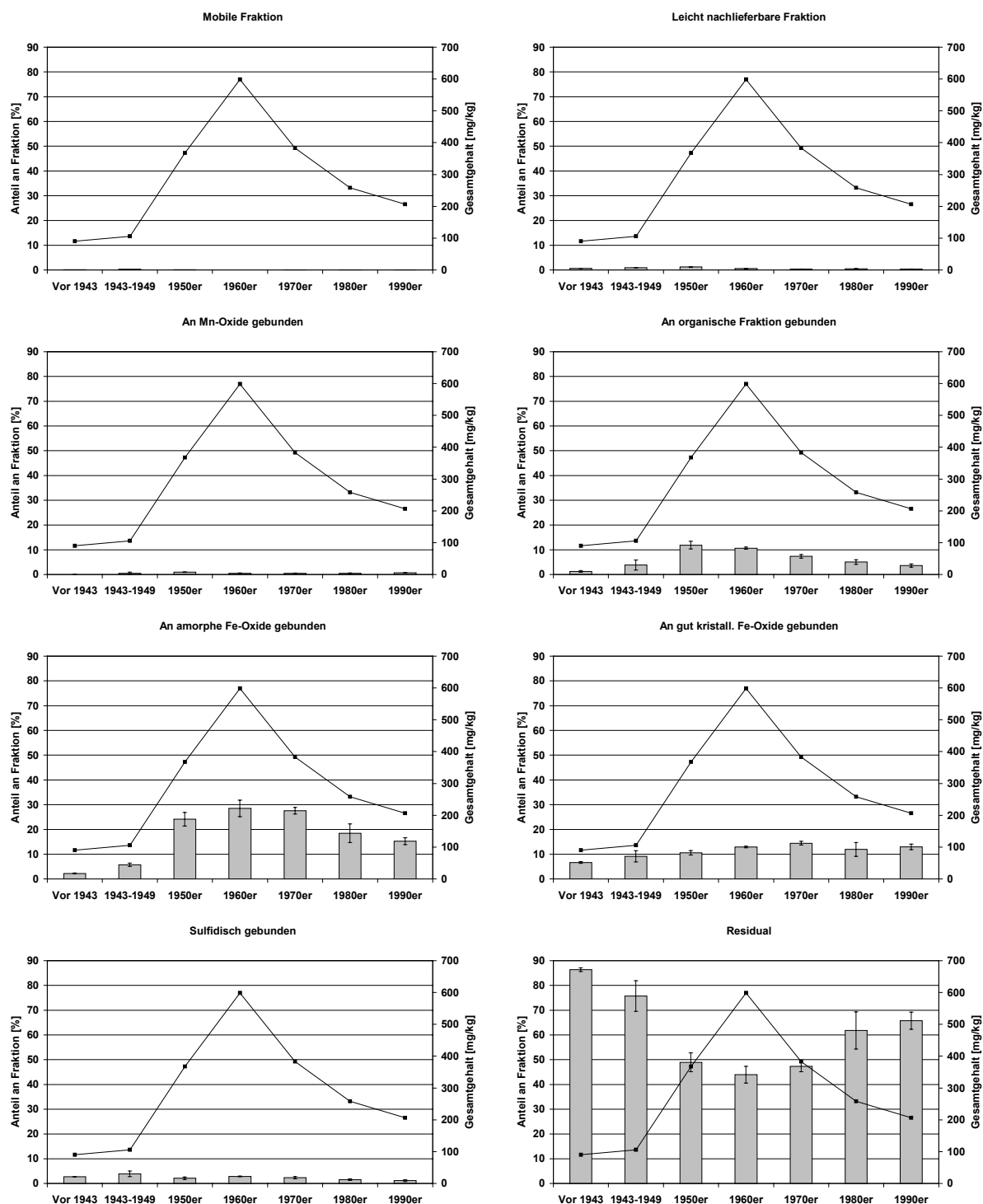


Abbildung 50: Durchschnittliche Cr-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 und vor 1943 im Kern H7

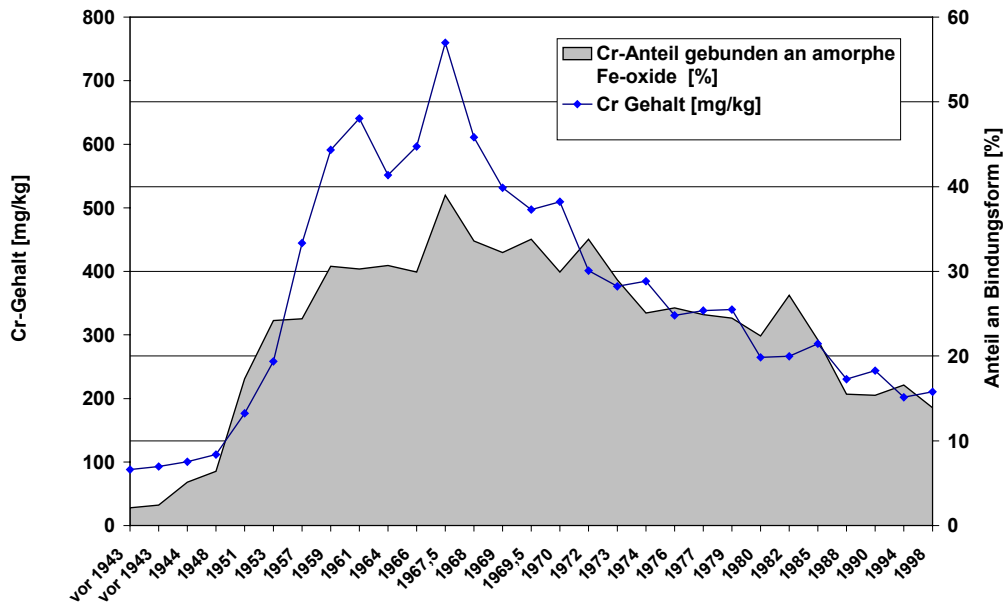


Abbildung 51: Veränderungen der Cr-Gesamtgehalte und der Anteile der Bindung an amorphe Eisenoxide im Kern H7 (Zeitskala nicht linear)

## Kupfer

In den Harkortseesedimenten ist Kupfer durchschnittlich zu jeweils 30% an Sulfide und an die organische Fraktion gebunden. Weitere wichtige Bindungspartner sind die residuale (15%) und die leicht nachlieferbare Fraktion (10%) sowie die amorphen Eisenoxide (13%).

In den Auensedimenten, die vor 1943 zur Ablagerung gelangten, sind 41% des Cu in organischem Material, 33% in gut und schlecht kristallisierten Eisenoxiden, 15% in Sulfiden und 10 % in der leicht nachlieferbaren Fraktion fixiert.

Der Cu-Eintrag steigt bis zu seinem Maximum in den 1960er Jahre steil an und fällt anschließend stetig bis in die 1990er Jahre ab. Sehr ähnlich verläuft auch der Schwefeleintrag in den Harkortsee (s. Abbildung 52).



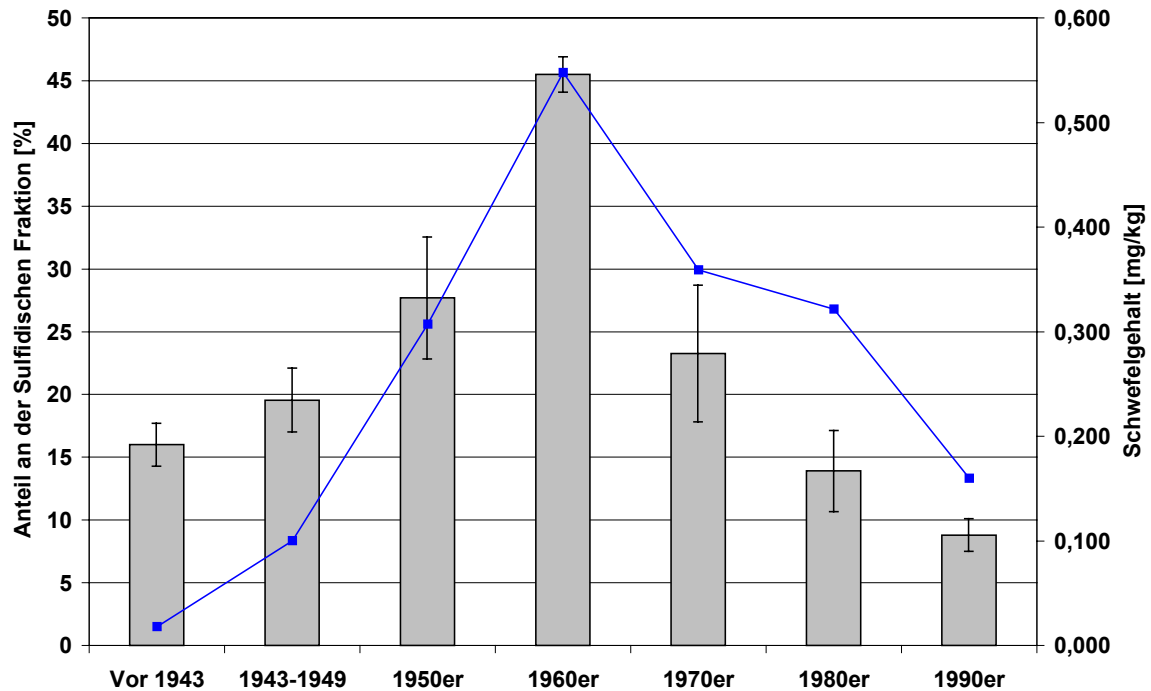


Abbildung 52: Vergleich der Schwefeleinträge (blaue Kurve) und des Bindungsanteils des Cu an der sulfidischen Fraktion

Der Anteil der Cu-Bindungen an Sulfide ist hochsignifikant sowohl mit dem anthropogenen Cu- als auch mit dem Schwefeleintrag verknüpft ( $r=0,77$  bzw.  $r=0,73$ ). Parallel zum Eintrag beider Elemente steigt der Anteil der Bindungen an Sulfide stetig von ca. 20% auf 45% an und fällt bis in die 1990er Jahre wieder auf 8% ab. Die Bindungsanteile in der organischen Fraktion korrelieren negativ mit den anthropogenen Cu-Einträgen und erreichen in den 1960er Jahren mit einem Anteil von 22% ein Minimum. Anschließend steigen sie bei insgesamt absinkenden Gesamtgehalten in den 1990er Jahren wieder auf 40% an. Die Bindungen in der residualen Fraktion lassen keinen eindeutigen Zusammenhang mit dem Cu-Eintrag erkennen. Auffällig sind die für Kupfer vergleichsweise hohen Anteile in der mobilen (ca. 4%) bzw. in der leicht nachlieferbaren Fraktion (10%), die, wie die Bindungsanteile an die amorphen Eisenoxide auch, nicht vom Gesamtgehalt abhängig sind. Wie die Bindungsverteilung im Auenboden ebenfalls bestätigt, kommt es folglich mit zunehmenden anthropogenen Cu-Einträgen in den Harkortsee zu einer Verschiebung der Bindungsanteile von der organischen Fraktion zu den Bindungen an Sulfide.

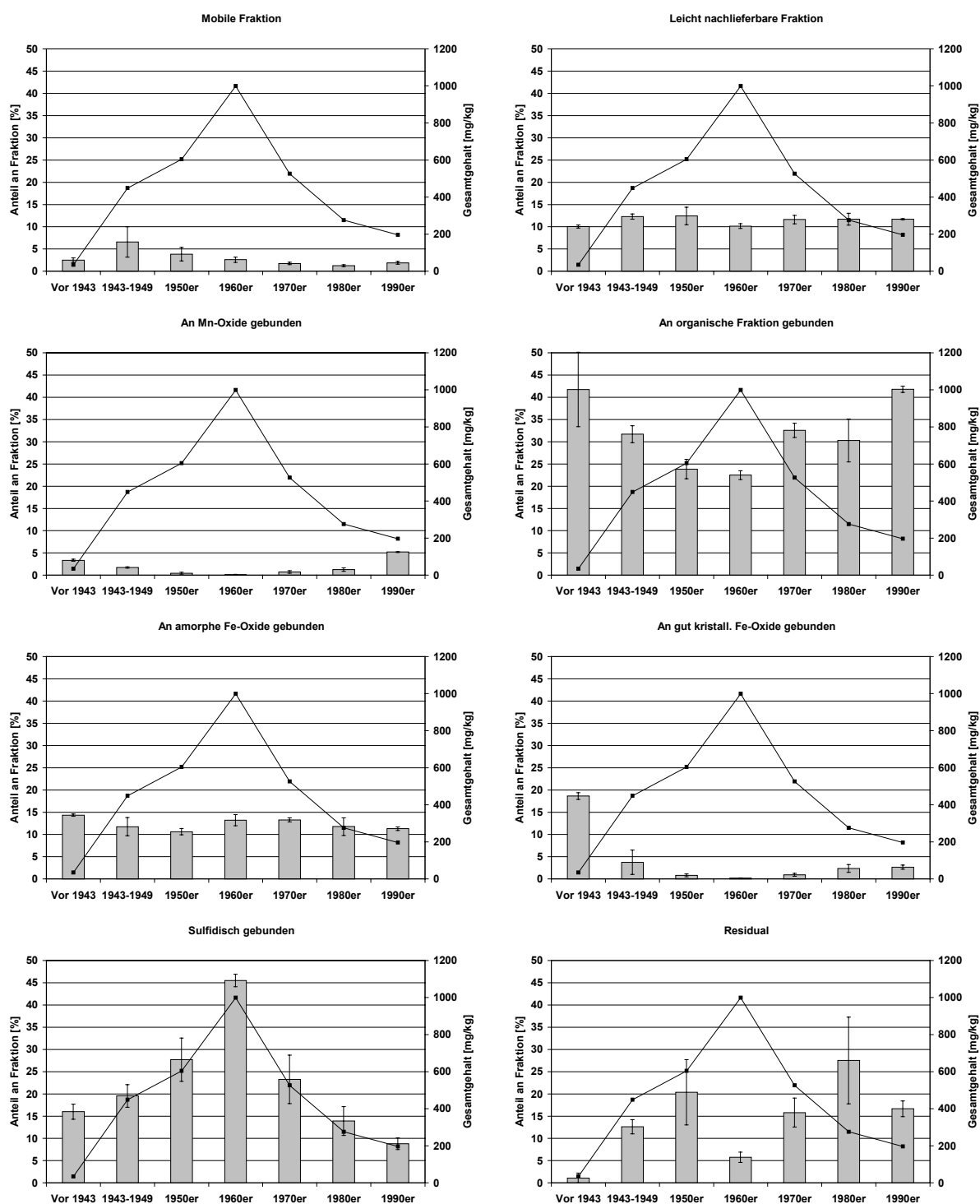


Abbildung 53: Durchschnittliche Kupfer-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 und vor 1943 im Kern H7

## **5. Ursachen der Schwermetallanreicherungen und Darstellung der Belastungspfade**

### **5.1 Urfsee**

#### **5.1.1 Belastungszeiträume**

Die Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen des Urfsees verdeutlichen, dass dieser im Vergleich zu den anderen untersuchten Gewässern relativ gering belastet ist. Unter Berücksichtigung der regionalen Hintergrundwerte werden nur bei Cd und Pb eine starke und bei Sn eine mäßig bis starke Belastung festgestellt, während alle anderen untersuchten Schwermetallen nur zu geringen Belastungen der Sedimente geführt haben. Die Konzentrationen erreichen bei allen Schwermetallen, mit Ausnahme von Tl, zwischen 1965 und 1984, mit einer Unterbrechung zwischen 1973 und 1976, ihr höchstes Niveau. Die Zeiträume mit erhöhter Belastung werden mit Hilfe von Belastungsindices für einige ausgewählte Metalle in Abbildung 54 zusammenfassend dargestellt. Mittels Varianzanalyse konnte eine signifikante Verringerung der Konzentrationen der Elemente As, Ag, Ba, Cd, Cu, Ni, S, Sn, Sb, P, Pb und Zn für die Dekaden der 1980er und 1990er Jahre belegt werden. Ein erster Rückgang der Konzentrationen ist ab 1977/78, eine stärkere Reduktion seit 1980/81 zu verzeichnen.

Eine Besonderheit in der Chronologie stellen die Zeiträume mit stark schwankenden Pegelständen infolge von Reparaturarbeiten an der Staumauer dar, die deutliche Veränderungen der Schwermetallgehalte mit sich zogen. Eine starke Absenkung des Pegels führte zu geringeren Verweilzeiten des Wassers in der Talsperre und somit zu einer geringeren Akkumulation der Schadstoffe. Der anschließende Wiederaufstau kehrte diesen Effekt um, sodass eine verstärkte Akkumulation zu beobachten ist. Die Zeiträume mit unterbrochener Sedimentation, in denen die Talsperre fast vollständig abgelassen wurde (1964, 1974-1976, 1996), erschweren eine Ursacheninterpretation für weitere festgestellte Konzentrationsveränderungen im Sediment.

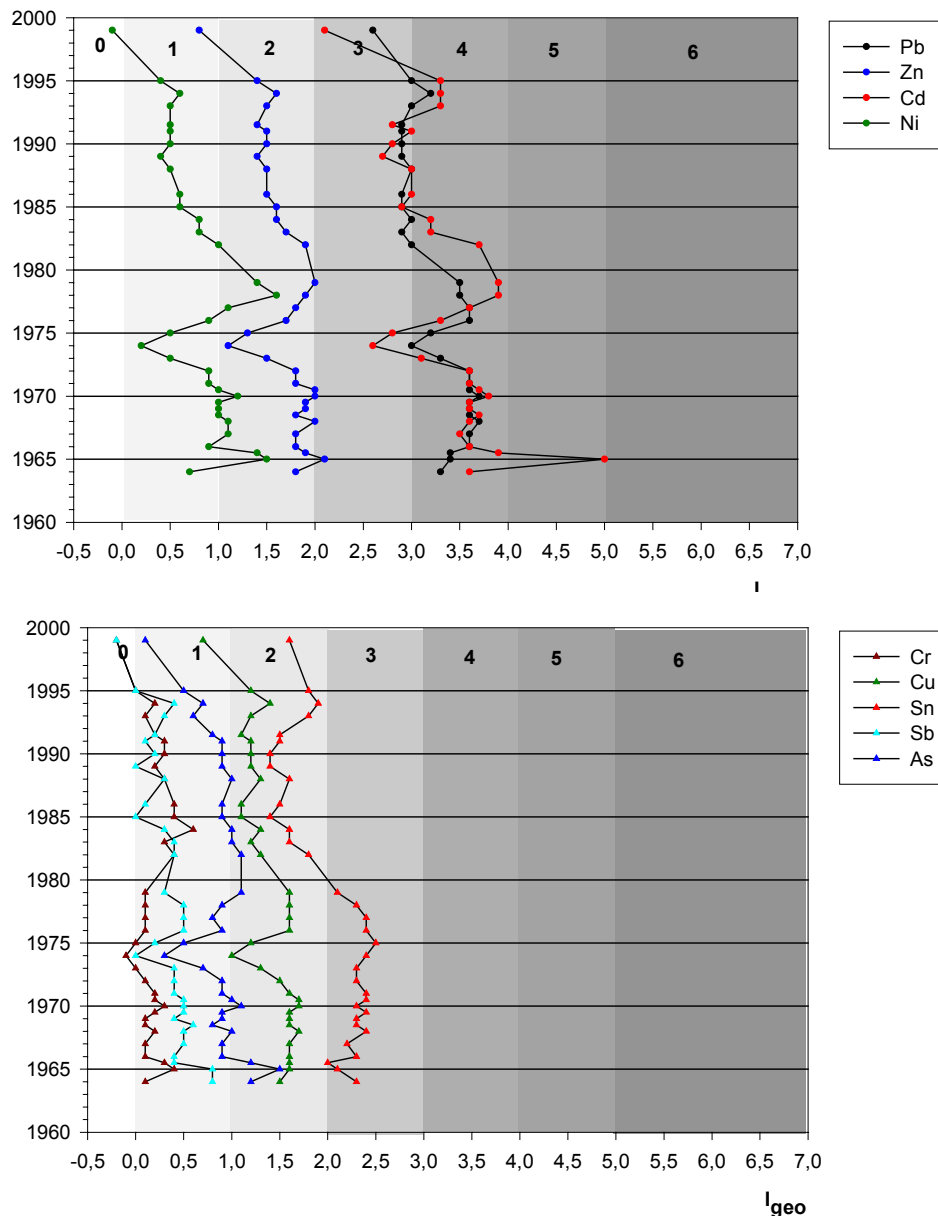


Abbildung 54: Veränderungen des Geoakkumulationsindex der Schwermetalle im Kern U3 - 0: unbelastet, 1: unbelastet bis mäßig belastet, 2: mäßig belastet, 3: mäßig bis stark belastet, 4: stark belastet, 5: stark bis übermäßig belastet, 6: übermäßig belastet. [MÜLLER 1979]

### 5.1.2 Veränderung der Schwermetallbindungsformen

Die Untersuchungen belegen für die Elemente, für die eine Verringerung der Einträge in den 1980er und 1990er Jahren festgestellt wurden, eine Veränderung in ihren Bindungsformen. Diese Veränderungen verlaufen, wie beispielhaft für Zn in einer hochauflösenden Betrachtung in Abbildung 38 dargestellt, parallel zu den Veränderungen der Gesamtgehalte. Im Gegensatz dazu konnten keine signifikanten Zusammenhänge zu den pH-Werten festgestellt werden. Parallel zur Verringerung der anthropogenen Schwermetalleinträge kann im Zeitraum von 1978 bis 1994 auch eine geringere Mobilität dieser Elemente festgestellt werden. Nach 1994 wurde das Sediment durch die Pegelabsenkung wieder stark verändert, sodass in diesem Profilbereich die Bindungsformen nicht vergleichbar sind.

Die Entwicklung der untersuchten Elemente verläuft entsprechend des nachfolgenden Schemas (s. Tabelle 26). Die nicht aufgeführten Fraktionen zeigen keine wesentlichen Veränderungen über das Sedimentprofil hinweg oder machen nur einen unbedeutenden Anteil an den gesamten Bindungsformen aus.

Tabelle 26: Veränderungstendenzen der Elementbindungsformanteile im Kern U3 bei sinkenden anthropogenen Schwermetalleinträgen

	<b>Abnahme der Bindungsanteile</b>	<b>Zunahme der Bindungsanteile</b>
Zn	Leicht nachlieferbare F., mobile F., Mn-Oxide	Residual, amorphe Fe-Oxide
Ni	Leicht nachlieferbare F., mobile F., Mn-Oxide	gut kristall. Fe-Oxide, Residual
Cd	Leicht nachlieferbare F.	Residual, Fe-Oxide, organische F.
Pb	Organische Fraktion, Mn-Oxide	Fe-Oxide, Residual
As	Organische F.	Fe-Oxide, Residual
Cu	Organische F., Sulfidische F.	Fe-Oxide, Residual
Cr	-	-

Die zunächst relativ leicht mobilisierbaren Elemente Zn, Ni und Cd befinden sich ab 1977/78 prozentual vermehrt in der residualen silikatischen Phasen oder an eine der beiden bestimmten Eisenoxidphasen gebunden. Pb, As und Cu sind weniger häufig an die organische Fraktion bzw. an Sulfide (Cu) gebunden und werden ebenfalls verstärkt im Residual oder an Eisenoxidphasen fixiert. Für Cr konnten weder signifikante Veränderungen der Gesamtgehalte noch Veränderungen in der Verteilung der Bindungsformen in den untersuchten Dekaden festgestellt werden.

### 5.1.3 Schwermetalleinträge über den Wasserpfad

Der Urftsee liegt in der Eifel in einer naturbelassenen Region Nordrhein-Westfalens. Im Flusseinzugsbereich der Urft ist mit 36.000 Einwohnern im Vergleich zu den anderen untersuchten Seen nur eine geringe Einwohnerdichte festzustellen. Die nachfolgende Karte zeigt in einer Übersicht die möglichen Eintragsquellen im Einzugsgebiet des Urftsees auf. Zunächst ist der in unmittelbarer Nähe gelegene Truppenübungsplatz Vogelsang zu berücksichtigen, aber auch Einträge durch die verarbeitende Industrie, durch Bergbaufolgen, den Straßenverkehr sowie mögliche Einträge geogener Herkunft.

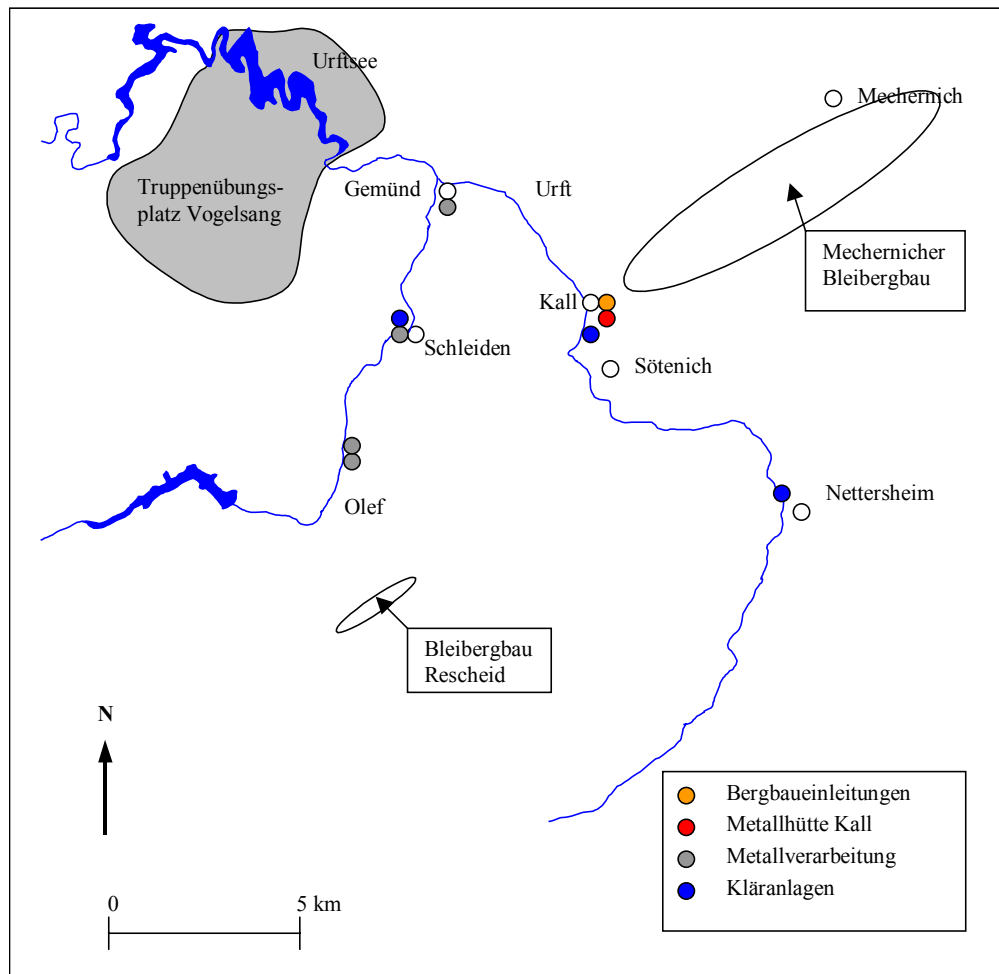


Abbildung 55: Mögliche Belastungsquellen im Einzugsbereich des Urfsees

### 5.1.3.1 Truppenübungsplatz Vogelsang

Der 3300 ha große Truppenübungsplatz Vogelsang umschließt den Urfsee von allen Seiten. Der Platz dient seit dem Ende des Zweiten Weltkrieges Streitkräften der NATO als Schießplatz. Von einem Teil der 35 Schießstände aus wird über den Urfsee hinweg auf die östlich gelegenen Steilwände geschossen. Nach Angaben des deutschen militärischen Vertreters Oberstleutnant Dipl.-Ing. Enke verwenden die Verbände dabei keine "scharfe Munition". Bei der Übungsmunition handelt es sich um 40 mm Stahlmantelgeschosse, die in geringem Maße Blei als Ausgleichsgewicht enthalten. Zu einem geringen Anteil enthalten die Geschosse zusätzlich Schwespat. Der überwiegende Teil der Munition gelangt bei den Übungen nicht in den See. Möglicherweise kann es jedoch durch Treffer in den östlichen Steilhängen zu Rutschungen gekommen sein, was die sehr hohe Sedimentationsrate im Stausee erklären könnte.

Mögliche Kriegsalllasten durch Bombentreffer beim Versuch der Alliierten die Staumauer zu zerstören, sind aufgrund des Angriffswinkels und der Enge des Tales auszuschließen. [FREUNDL. MITTEILUNG OBERSTLT. ENKE 2001].

Im Rahmen dieser Arbeit konnten keinerlei negative Auswirkungen auf den Schwermetallgehalt des Urftsees durch den Betrieb des Truppenübungsplatzes festgestellt werden.

#### 5.1.3.2 Bergbau

Aufgrund der durchgeführten Faktorenanalyse konnte eine Vielzahl von Schwermetallen und Elementen in einer Gruppe mit hohen Interelementkorrelationen zusammengefasst werden. Besonders hoch korrelieren demnach Zn, Cu, Pb, Sb, Ag, Ni, Cd, S und Sn sowie in etwas geringerem Maße auch P miteinander. Bei den genannten Schwermetallen und Metalloiden sowie bei Schwefel handelt es sich um Elemente, die in den Pb-Zn-Vererzungszonen in der Region zusammen auftreten [SCHALICH et al. 1986].

Im Untersuchungsgebiet existieren an zwei Stellen ehemalige Abbaugelände mit teilweise offenen Halden, deren Abschwemmungen in die Vorflut gelangen könnten. Es handelt sich dabei zum einen um den Bereich um Rescheid (Rescheider Gangzug) mit seinen Pb- und Cu-Erzvorkommen. Von hier aus entwässert der Bleibach über den Reiferscheider Bach und die Olef in die Urft. Pb wird in diesem Bereich so weit mobilisiert, dass es in erhöhten Konzentrationen das Grundwasser belastet [MURL 2000].

Zum anderen berührt die Urft im Raum Kall das Mechernicher Bleiabbaugebiet. Die beobachtete Konzentrationsabnahme oben genannter Schwermetalle in den Jahren 1977/78 fällt genau mit dem Ablauf der Einleitungserlaubnis für Abwässer aus der Bleierzgrube Kallerstollen in Keldenich bei Kall zusammen. Nach dem Wasserbuch der Bezirksregierung Köln besaß die Gewerkschaft Mechernicher Werke eine Einleitungserlaubnis in die Urft vom November 1967 bis Ende Oktober 1978 [BEZIRKSREGIERUNG KÖLN-Wasserbucheintrag 64.1-09Wbl.IANr.8 1967]. Im Abbaugelände Mechernich wurden nur Pb-Erze gefunden, sodass Pb in hohen Konzentrationen in Bachsedimenten und Böden östlich von Mechernich angereichert wurde [SCHALICH et al. 1986]. Dies korrespondiert mit den festgestellten hohen Pb-Gehalten im Urftseesediment.

Die übrigen o.g. Schwermetalle (Zn, Cu, Ni, Ag, Cd, Sn, Sb) mit ihren geringeren Anreicherungsfaktoren in den Urftseesedimenten waren auch nur in geringen Mengen in den geförderten Erzen zu finden [SCHALICH et al. 1986]. Im Westfeld des Abbaugeländes, in dem auch Keldenich liegt, sind Zinkerze stärker angereichert als im restlichen Gebiet. Entsprechend wurden von SCHALICH et al. (1986) leicht erhöhte Gehalte an Zn sowie des in Zinkerzen angereicherten Cd in Bodenproben um Keldenich festgestellt. Diese Cd- und Zn-Gehalte stimmen dabei in ihrer Größenordnung mit den Ergebnissen für den Urftsee überein. Schwefel kann als sulfidischer Mineralbestandteil oxidiert als Sulfat, aber auch durch die Verwendung von Natriumsulfid bei der Erzaufbereitung in die Abwässer und damit auch in die Urft gelangen.

Die hohe Korrelation von Phosphor mit den genannten Erzbestandteilen lässt sich durch die Verwendung phosphorhaltiger Flotationsmittel (Na-, Ca-Salze von Phosphorsäure- oder Dithiophosphorsäureestern) während der Aufbereitung erklären [RÖMPP 1995].

Es ist davon auszugehen, dass die Konzentrationsabnahme der Schwermetalle auf die Einstellung der Einleitungen durch das Bergwerk „Kallerstollen“ zurückzuführen ist.

Möglicherweise existierten noch weitere Einleitungen, die nicht im Wasserbuch der Bezirksregierung festgehalten wurden. Mit dem Abwasserabgabengesetz, welches für das Jahr 1981 zum ersten Mal eine Abwassergebühr für Direkteinleitungen vorsah, wurden auch diese Einleitungen wahrscheinlich eingestellt, sodass der verstärkte Rückgang der Schwermetallkonzentrationen in den Sedimenten des Urftsees nach 1981 hierdurch erklärbar wird.

#### 5.1.3.3 Verarbeitende Industrie

Im Einzugsbereich der Urft und Olef existieren nur eine geringe Anzahl verarbeitender Industriebetriebe. In Schleiden und Dreiborn gibt es Betriebe der Glas-, Papier und kunststoffverarbeitenden Industrie, in Hellenthal und Blumenthal sind es wenige eisenverarbeitende Industriestätten. Von diesen Betrieben sind keine hohen Blei- oder Cadmiumemissionen zu erwarten.

Der größte metallverarbeitende Industriebetrieb an der Urft wurde 1971 stillgelegt. Die Metallhütte in Kall wurde zunächst als Bleihütte betrieben, seit den 1950er Jahren wurden Buntmetalle geschmolzen. Die Produktionszahlen lagen Anfang der 1960er Jahre in Größenordnungen von 5900 t Rohkupfer und 1220 t Misch- und Zinkoxide pro Halbjahr. [SCHIFFER 2000]. Genaue Umsatz- oder Produktionszahlen konnten aus datenschutzrechtlichen Gründen vom Landesamt für Statistik nicht mitgeteilt werden. Es ist davon auszugehen, dass die Abwässer von der Metallhütte über die Urft in den Urftsee gelangt sind. Eine Zuordnung als Belastungsquelle kann jedoch nicht vorgenommen werden, da mit der Schließung des Werkes zwar die Zink- und Kupferkonzentrationen im Sediment des Jahres 1971 zurückgingen, aber gleichzeitig auch der Urftpegel stark abgesenkt wurde. Nach dem Wiederaufstau stiegen die Schwermetallkonzentrationen dann wieder auf das Niveau von 1971 an, sodass eine nachhaltige Auswirkung der Metallhütte ausgeschlossen werden kann.

#### 5.1.3.4 Verkehr

Der Straßenverkehr war bis zur Einführung des bleifreien Benzins eine der wichtigsten anthropogenen Eintragsquellen für Pb in die Atmosphäre [DEIBMANN 1995]. Dem Kraftstoff wurden zusätzlich zu den Bleialkylen Brom- und Chlorderivate zugesetzt. Als Verbrennungsprodukt gelangten Bleihalogenidkomplexe in die Umwelt und konnten über den Oberflächenabfluss in die Vorflut gelangen. Aufgrund des engen Urft- und Oleftals verlaufen die Verkehrswege in unmittelbarer Nähe zum Fließgewässer. Im Urfttal verbindet die B266 Gemünd mit Kall und Mechernich, im Oleftal verläuft die B265 von Gemünd nach Schleiden und Hellenthal.



Seit den 1970er Jahren wurde mit dem Instrument des Benzinbleigesetzes der Bleigehalt im Kraftstoff über mehrere Stufen gesenkt. Die Verringerung des Bleigehaltes führte 1972 und 1976 zu starken Herabsetzungen der Bleimissionen. Die Einführung des bleifreien Benzins 1984 verringerte hingegen nur langsam den Bleiausstoß [HAGNER 1999].

Ein Zusammenhang zwischen dem Straßenverkehr und dem Pb-Gehalt im Sediment des Urftsees kann nicht bewiesen werden, obwohl sowohl die Pb-Einträge in den See als auch die Bleimissionen durch den Verkehr 1971/72 stark abnahmen. Jedoch fällt diese Reduktion mit der Schließung der Metallhütte in Kall und der Absenkung des Urftpegels zusammen. Der zweite Reduktionsschritt 1976 fällt ebenfalls mit einer Niedrigwasserphase der Talsperre zusammen, sodass ein Zusammenhang mit den Verkehrsemissionen letztendlich nicht zu belegen und eher unwahrscheinlich ist.

Nach 1988 ist eine weitere Verringerung des Bleigehaltes im Sediment festzustellen, was jedoch auch für Cu zutrifft, das nicht durch den Straßenverkehr emittiert wird.

Ein Zusammenhang zwischen Br als Tracer für verkehrsbürtige Schadstoffe und Pb konnte ebenfalls nicht festgestellt werden ( $r=0,39$ ).

#### 5.1.3.5 Abwassereinleitungen durch Kläranlagen

Viele Spurenelemente und Schwermetalle wurden über häusliche Abwässer in Gewässer eingeleitet. Besonders in ländlichen Regionen ist ein Anschluss der Einwohner an die Kanalisation sowie an Kläranlagen erst in den 1980er Jahre verstärkt vorangetrieben worden. Im Einzugsbereich der Urft betreibt der Eifel-Rur-Wasserverband 7 Kläranlagen, von denen 3 im Zeitraum zwischen 1979 und 1983 in Betrieb genommen wurden [DATEN LFS 2002]. Die Verringerung der Schadstofffracht häuslicher Abwässer kann sehr gut am Beispiel des Phosphors in den Sedimenten des Urftsees nachvollzogen werden. Der Urftsee gilt aufgrund von Einleitungen kommunaler Abwässer als stark eutrophiert [LAWA 1990].

Anthropogen eingetragener Phosphor stammte 1975 zu 40% aus Wasch- und Reinigungsmitteln und zu 27% aus Fäkalien. 17% des Phosphors stammten aus der Landwirtschaft und für 13% waren industrielle Abwässer Ursache [HARTJE 1985].

Bis zum Jahr 1979 konnte eine sehr hohe Phosphorbelastung der Urftseesedimente festgestellt werden, die sich in den darauf folgenden Jahren stark verminderte. Drei wesentliche Faktoren führten zur Reduktion der Phosphoreinträge. Durch die Novellierung des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes bzw. durch die Phosphathöchstmengenverordnung wurden die Phosphatmengen in Waschmitteln in zwei Schritten im Jahr 1981 und 1984 stark herabgesetzt. Beide Reduktionsschritte sind unmittelbar im Sediment festzustellen. Weiterhin wurden durch Änderung des WHG und den Erlass verschärfter Abwasserverwaltungsvorschriften die Wasserverbände zum Einbau von chemischen Stufen zur Phosphoreliminierungen in Kläranlagen gezwungen. Die Kläranlage Schleiden als größte Anlage im Einzugsgebiet wurde 1987 mit einer chemischen Reinigungsstufe ausgestattet, was zu einer weiteren Verringerung der Phosphoreinträge führte. Gleichzeitig

wurden zwischen 1979 und 1995 in Schleiden und Kall die Zahl der an Kläranlagen angeschlossenen Einwohner von 11.000 auf 22.000 verdoppelt.

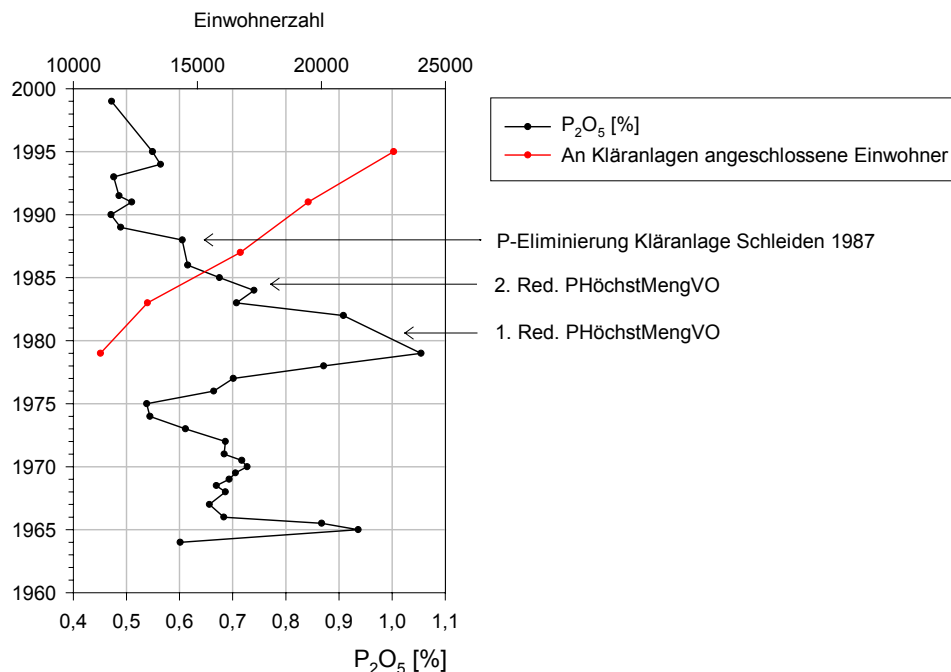


Abbildung 56: Veränderungen des Phosphoreintrages in die Sedimente des Urftsees [DATEN LFS 2002]

#### 5.1.3.6 Geogener Eintrag

Da im Einzugsgebiet der Urft Vererzungszonen angeschnitten werden ist grundsätzlich mit einem Transport von Schwermetallen geogener Herkunft ins Sediment des Urftsees zu rechnen. Trotz der Berücksichtigung regionaler Hintergrundwerte werden auch für geogen eingetragene Schwermetalle leicht erhöhte Anreicherungsfaktoren gefunden. Dennoch liefert der Vergleich der Metalleinträge mit den regionalen Hintergrundwerten eine ungefähre Abschätzung des geogenen Anteils an den Schwermetalleinträgen. Der Anteil geogener Herkunft überwiegt bei Ba, Cr, Fe, V und Sb. Für Ag, As, Cu, Ni, Sn, Tl und Zn liegt er zwischen 10 und 40% und für Cd und Pb unter 10%.

Auch die Ergebnisse der Untersuchungen zur Schwermetallbindung deuten auf einen Eintrag geogener Schwermetalle hin. Im Vergleich besonders zum Harkortsee sind die Elemente in den Sedimenten des Urftsees wesentlich immobil. Dies wird besonders deutlich bei Cr, das in den Urftseesedimenten zu durchschnittlich 85% im Residual gebunden ist. Ni, Cd und Zn sind ebenfalls mit einem größeren Anteil in schwerer löslichen Bindungen fixiert. Die Bindungsanteile an gut kristallisierte Eisenoxide sowie im Residual liegen für die vergleichsweise mobilen Elemente hoch. Cu und Pb sind ebenfalls in höherem Maße an die organische und die residuale Fraktion gebunden.

#### 5.1.4 Schwermetalleinträge über den Luftpfad

Im Rahmen dieser Arbeit kann lediglich der direkte Schwermetalleintrag auf die Wasseroberfläche der Talsperre Berücksichtigung finden. Die Schwermetallimissionen im Einzugsgebiet der Urft können zwar bestimmt werden, die Mengen, die über Oberflächenabfluss in die Vorfluter und schließlich in die Talsperre transportiert werden sind hingegen nicht quantifizierbar.

Der Lufteintrag von Schwermetallen im Bereich des Urftsees entspricht dem von Reinluftgebieten. Da im Untersuchungsgebiet keine Luftmessungen durchgeführt wurden, wurde auf Untersuchungen der Landesanstalt für Ökologie (LÖLF) der Station Monschau in der Nordeifel zurückgegriffen [BLOCK & BARTELS 1985]. Die Daten stimmen gut mit Erhebungen von GROSCH (1990) und ROHBOCK (1984) vom kleinen Feldberg und der Station Deuselbach überein. Mit einer Wasserfläche von 216 ha und bei ähnlichen Depositionsraten entspricht dies einem jährlichen Eintrag von 25kg Pb, 0,82kg Cd, 1kg As, 91kg Cu, 0,9kg Cr und 2,5kg Ni für Anfang bis Mitte der 1980er Jahre. In den 1970er Jahren wurden für alle Schadstoffe höhere Konzentrationen in der Luft festgestellt, sodass auch für den Urftsee mit erhöhten Einträgen gerechnet werden muss. Der Vergleich der Entwicklung der Pb-Gehalte in der Luft für 5 deutsche Messstationen weist für den Beginn der 1970er Jahre eine um den Faktor 3 höhere Belastung auf als in den 1980er Jahre (s. Abbildung 57). Seit Mitte der 1980er Jahre wird sich der Eintrag entsprechend der Verbesserung der Gesamtluftgüte in Nordrhein-Westfalen weiter verringert haben [LUA 1997]. Da für den Wasserpfad keine Bilanzierung der Einträge pro Jahr vorliegt, kann kein quantifizierbares Fazit über die Verteilung des Schwermetalleintrags auf den Wasser- bzw. den Luftweg gebildet werden. Aufgrund des geringen Pb- und Cd-Eintrags über den Luftweg von 25 kg bzw. 0,82 kg für den gesamten See pro Jahr, im Vergleich zum hohen Gesamtgehalt des Sedimentes, muss davon ausgegangen werden, dass der Wasserpfad den Haupteintragsweg darstellt.

Tabelle 27: Depositionsraten ausgewählter Schwermetalle an der LÖLF-Messstation Monschau (Nordeifel) [BLOCK & BARTELS 1985, GROSCH 1990, ROHBOCK 1984]. Alle Angaben in mg/(m<sup>2</sup>a).

	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
Freiland Monschau (1981/83)	11,6	0,38	0,48	42,1	0,42	1,18		
Kl. Feldberg (1986)	10,6	0,37	-	-	-	-	122,6	3,6-7,3
Deuselbach (79/80)	13,9	0,33	-	-	-	-	168,6	9,13

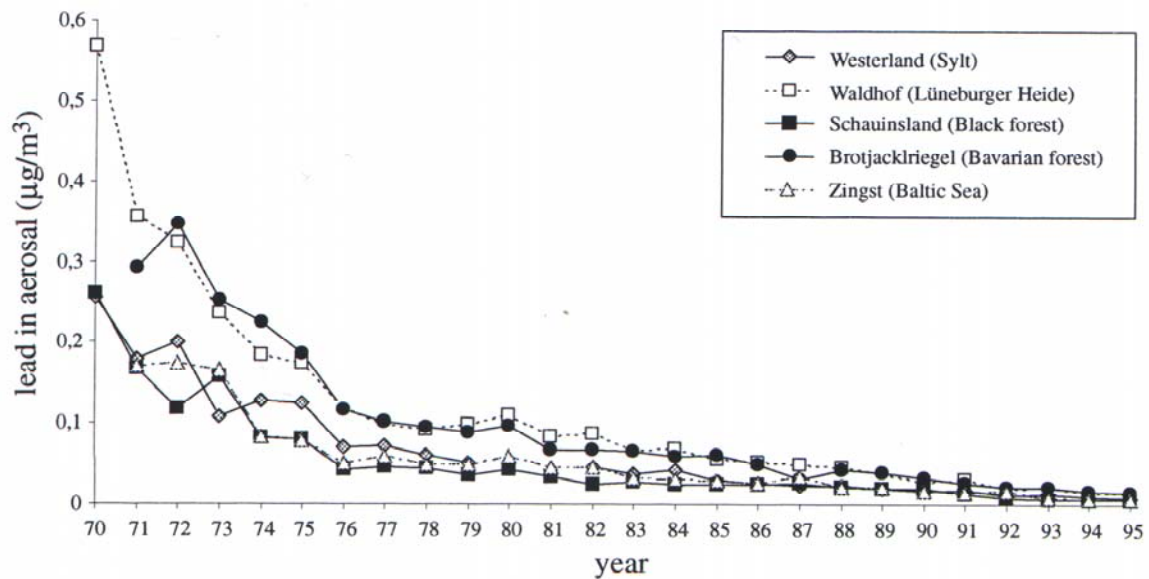


Abbildung 57: Entwicklung der Luftbelastung mit Pb an fünf bundesdeutschen Messstationen [UMWELT-BUNDESAMT 1998]

## 5.2 Echthausen

### 5.2.1 Belastungszeiträume

Die Ergebnisse der Untersuchung des Stausees Echthausen ergeben eine starke bis übermäßig hohe Belastung der Sedimente mit Cd, Pb, Zn, Tl und Zn. Zwischen 1949 und 1980 wurden die Schadstoffe kontinuierlich und in großen Mengen in die Sedimente eingetragen. Besonders hohe Einträge sind zu Beginn der 1950er Jahre sowie ab 1965 zu verzeichnen. Gleiches gilt für Sn und Ag, deren Sedimentkonzentrationen als mäßige bis starke Belastung zu bewerten sind. Mit Cu und As wurde das Sediment in starkem Maße nur zu Beginn der 1950er Jahre kontaminiert. In den folgenden Jahrzehnten nahm die Belastung mit diesen Schwermetallen kontinuierlich ab. Die Einträge von V, Ni, Cr, Ba und Sb können maximal als geringe Belastung eingestuft werden. Bei allen untersuchten Elementen zeigen sich auffällige Konzentrationsveränderungen in den Jahren 1954, 1963/64, 1973/74 und 1980. Es handelt sich hierbei um sehr markante Rückgänge in den Elementkonzentrationen, wobei der Konzentrationsrückgang von Pb und Sb 1973 und von allen anderen Elementen 1980 extrem groß ist. Alle Elementkonzentrationen verringern sich innerhalb weniger Jahre um 40 bis 80%. Seit 1980 nimmt die durchschnittliche Schwermetallbelastung weiterhin, allerdings stark verlangsamt, ab.

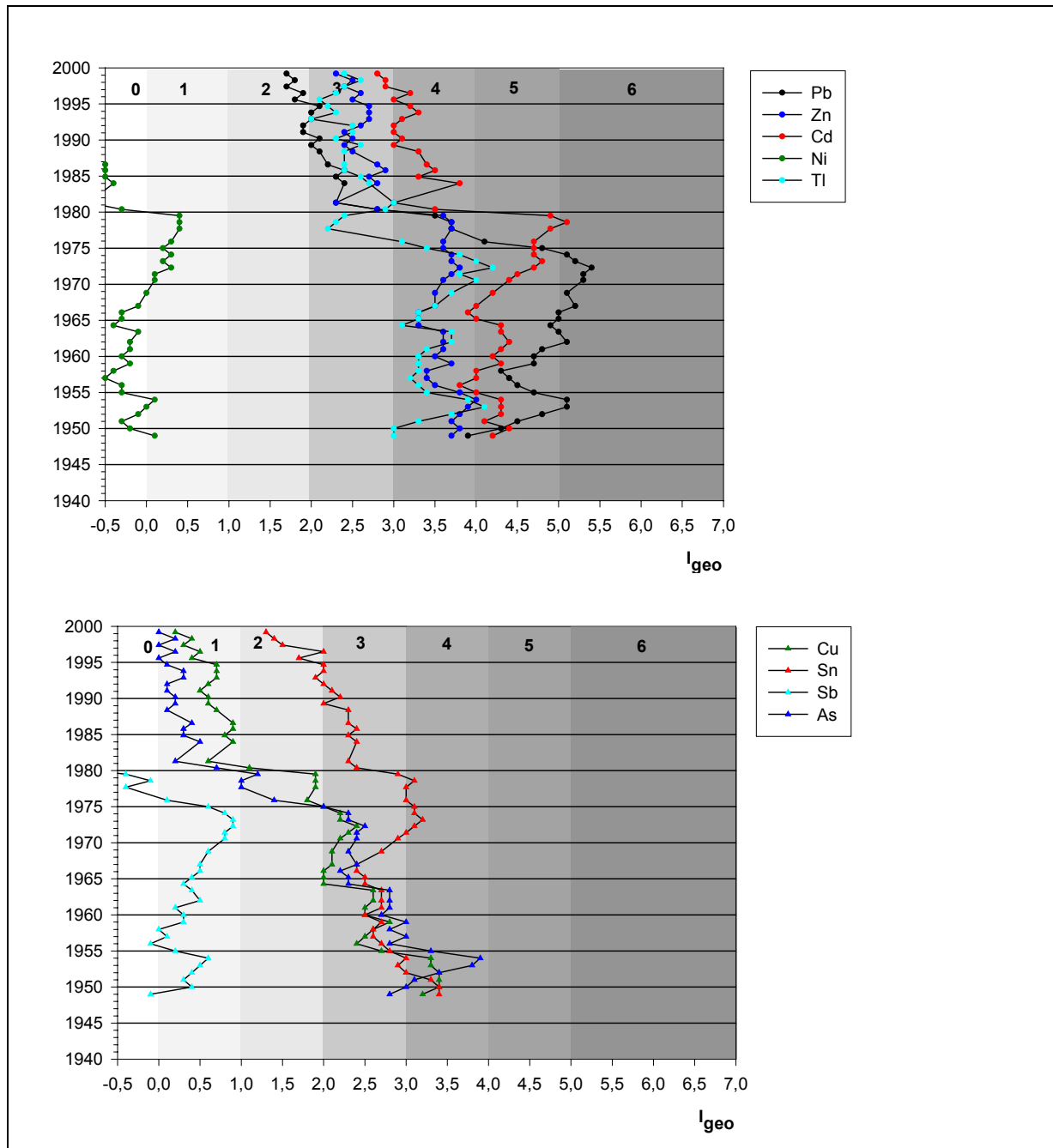


Abbildung 58: Veränderungen des Geoakkumulationsindex der Schwermetalle im Kern E2 - 0: unbelastet, 1: unbelastet bis mäßig belastet, 2: mäßig belastet, 3: mäßig bis stark belastet, 4: stark belastet, 5: stark bis übermäßig belastet, 6: übermäßig belastet [MÜLLER 1979].

### 5.2.2 Veränderung der Schwermetallbindungsformen

Die untersuchten Elemente des Stauwehres Echthausen sind im Vergleich zu den Sedimenten des Urftsees deutlich mobiler. Eine Ausnahme bilden Cu und As. Mit der Verringerung der Gesamtgehalte von Pb und Cr ist gleichzeitig eine Verringerung der Mobilität der Elemente verbunden. Cr wird dabei statt an amorphe Eisenoxide stärker in der residualen Fraktion gebunden. Der Anteil des mobilen und des leicht nachlieferbaren Pb geht zugunsten einer Erhöhung des Bindungsanteils an die organische Fraktion und an amorphe Eisenoxide zurück. Mit sinkenden Einträgen zwischen den 1950er und 1980er

Jahren verringert sich für Zn, Cd und Ni der direkt mobile Anteil der Elemente, während gleichzeitig die Anteile in der leicht nachlieferbaren Fraktion ansteigen. Insgesamt ist damit nur eine geringe Verringerung des ökologisch relevanten Anteils festzustellen. Eine Besonderheit stellen die in den 1990er Jahren abgelagerten Sedimentschichten des Kerns E2 dar. Im Gegensatz zum restlichen Sedimentprofil nimmt hier der Anteil der mobilen Fraktion für Cd, Zn, Ni und Cu trotz geringer Gesamtgehalte stark zu. Die Ursache ist in den besonderen Milieubedingungen der obersten Sedimentschichten begründet. Der dort gemessene pH-Wert von 6 mobilisiert Cd und Zn, in geringerem Maße aber auch Ni, besonders stark [SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992].

Parallel mit der Abnahme des unmittelbaren Mobilisierungspotenzials, nehmen die Bindungsanteile in der Residualfraktion ab und der an Eisenoxide gebundene Anteil zu. As wird, wie auch schon bei den Urftseesedimenten festgestellt, mit Abnahme des Eintrags weniger stark an die organische Fraktion gebunden. Die gleiche Tendenz ist bei der Bindung an gut kristallisierte Eisenoxide zu beobachten. Stattdessen ist As prozentual stärker an Manganoxide gebunden.

Während bei den Urftseesedimenten mit geringeren Kupfergesamtgehalten eine Zunahme des Cu-Bindungsanteils im Residual erfolgte und stattdessen der Anteil des sulfidisch gebundenen Cu absank, ist es in den Sedimenten des Kerns E2 genau umgekehrt. Gleichzeitig zeigt sich, wie auch bei den anderen Elementen (mit Ausnahme von As und Cr) festgestellt, eine Zunahme des Anteils in der ökologisch relevanten Fraktion. Die Veränderungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 28: Veränderungstendenzen der Elementbindungsformanteile im Kern E2 bei sinkenden Gesamtgehalten

	<b>Abnahme der Bindungsanteile</b>	<b>Zunahme der Bindungsanteile</b>
Zn	mobile Fr., Residual	amorphe Fe-Oxide, leicht nachlieferbare Fr.
Ni	mobile Fr., Residual	Fe-Oxide
Cd	mobile Fr., Sulfidische Fr.	leicht nachlieferbare Fr., Fe-Oxide,
Pb	mobile und leicht nachlieferbare Fr.	Fe-Oxide, organische Fr.
As	organische Fr., Fe-Oxide	Mn-Oxide
Cu	Residual, leicht nachlieferbare Fr.	Fe-Oxide, Sulfidische Fr.
Cr	amorphe Fe-Oxide	Residual

Im Vergleich zum Urftsee ist das Mobilisierungspotenzial für Cd, Pb, Zn, Ni, Cr, und in geringerem Maße, auch für Cu in den Sedimenten des Stauwehres Echthausen deutlich höher, sodass der anthropogene Anteil am Eintrag dieser Elemente als wesentlich bedeutender angesehen werden muss.

### 5.2.3 Schwermetalleinträge über den Wasserpfad

Als Ursache der Schwermetallkontamination der Sedimente des Stauwehres Echthausen kommen verschiedene Quellen in Betracht. Die hohen Gehalte an Pb, Zn und Cd stammen wahrscheinlich aus dem Pb-Zn-Erzbergbau Ramsbeck, dem größten Bergwerk des Einzugsgebietes. Neben Ramsbeck existieren an der Ruhr und seinen Nebenflüssen weitere ehemalige Gruben. Sumpfungswässer und offene Halden können auch heute noch, Jahrzehnte nach der Stilllegung, zu einer Belastung der Ruhr und ihrer Sedimente führen. Der Raum Arnsberg, Neheim-Hüsten, Meschede und Bestwig mit seiner industriellen Produktion sorgt für zusätzliche Belastungen der Ruhr. Berücksichtigt werden müssen außerdem Deponieabwässer sowie Einträge durch den Straßenverkehr. In Abbildung 59 sind die potenziellen Belastungsquellen zusammengestellt. Die Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen der dargestellten Probennahmestellen entstammen dem geochemischen Atlas der BGR (2002) sowie den Untersuchungen von HÖCK (1978) und sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

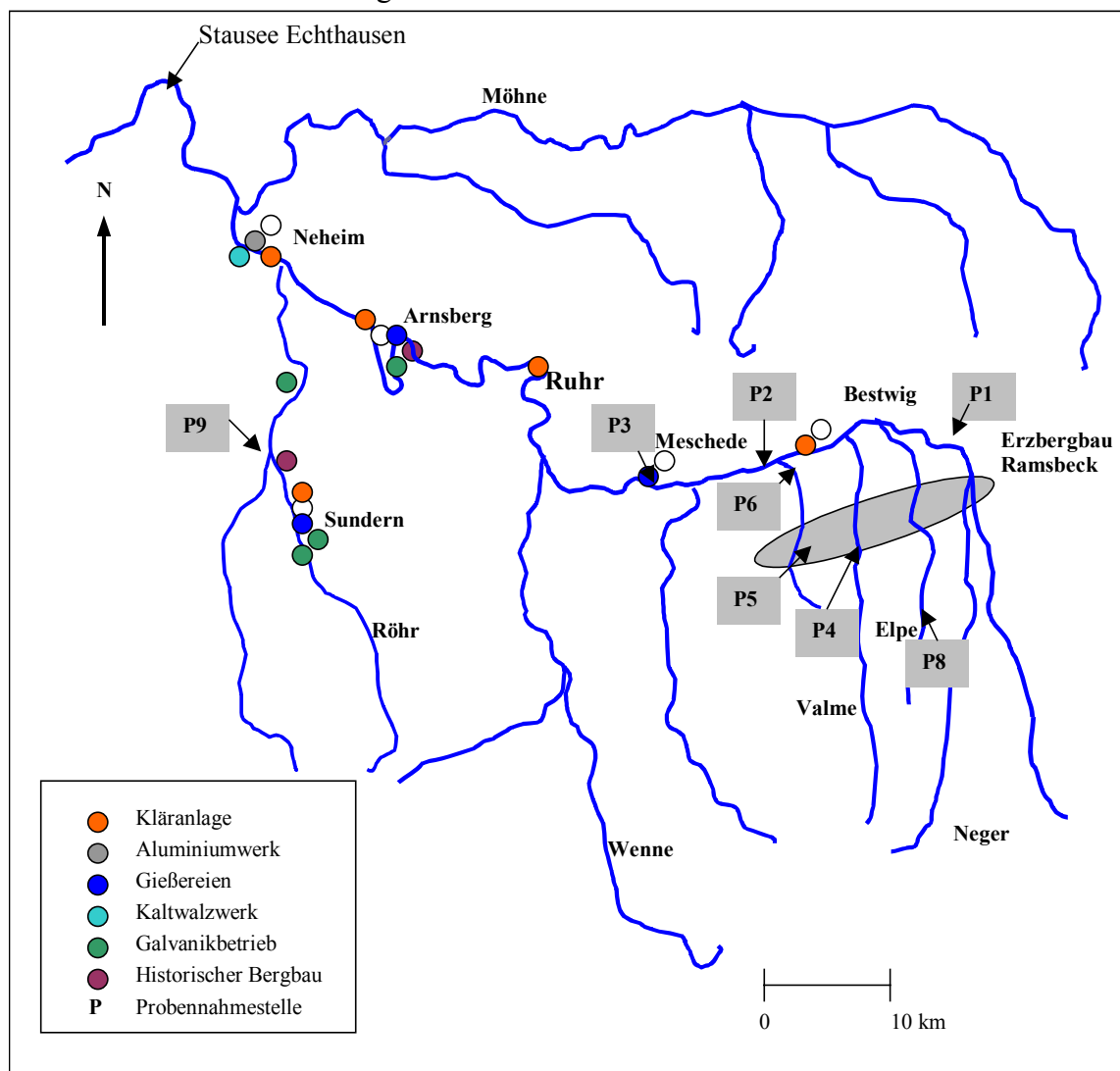


Abbildung 59: Potenzielle Belastungsquellen im Einzugsbereich des Stauwehres Echthausen

Tabelle 29: Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen der Ruhr und verschiedener Seitenbäche [1: HÖCK 1978, 2: BGR 2002]

Probennahme- stelle	Nr.	Pb [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Ba [mg/kg]
vor Bestwig <sup>1</sup>	P1	88	103	4,8	1,8	28	n.b.	n.b.
hinter Bestwig <sup>1</sup>	P2	370	893	80	12,9	52,4	n.b.	n.b.
Meschede <sup>1</sup>	P3	304	851	22	4,1	18	n.b.	n.b.
Valme <sup>2</sup>	P4	440	730	110	3,9	80	150	419
oberhalb Nierbach <sup>2</sup>	P5	5200	5695	2562	20,1	70	120	364
Nierbach <sup>2</sup>	P6	440	740	150	1,2	85	130	465
Elpe <sup>2</sup>	P7	480	1025	30	2,4	70	111	430
Elpe Andreasberg <sup>2</sup>	P8	975	1600	25	3,6	45	93	414
Röhr westl. Bönkhausen <sup>2</sup>	P9	210	250	80	2,1	60	64	2490

Die Sedimentuntersuchungen zeigen deutliche Konzentrationsspitzen für Pb, Zn, Cr, Cu und Cd in den Seitenbächen Valme, Elpe und Nierbach. Die Untersuchungen von HÖCK belegen ergänzend eine sehr starke Zunahme der Sedimentbelastung der Ruhr im Abschnitt nach ihrer Vereinigung mit den o.g. Zuflüssen. Auch im Raum Meschede und Arnsberg ist diese Belastung weiterhin feststellbar, sie wächst teilweise sogar noch an. Zusätzlich werden erhöhte Ba-, Cu-, Pb- und Sn-Gehalte in Sedimenten der Röhr und einigen Nebenbächen südlich von Arnsberg-Müschede bzw. westlich von Bönkhausen festgestellt.

In den Ruhrlängsuntersuchungen des Ruhrverbandes können diese Belastungen anhand von Veränderungen der gelösten Schwermetallgehalte bestätigt werden. Die in Abbildung 60 dargestellten Veränderungen der Zn-Gehalte im Ruhrverlauf zwischen Quelle (Ruhr-Km 197) und Stauwehr Echthausen (Ruhr-Km 130) zeigen eine erste Konzentrationserhöhung nach der Einmündung der Neger und eine sehr starke Zunahme nach dem Zufluss von Elpe, Valme und Nierbach (Kilometer 183). Die Zn-Konzentrationen der Valme liegen im Bereich zwischen 1 und 5 mg/l, was erheblich über dem Grenzwert der Allgemeinen Güteanforderungen für Fließgewässer (AGA) von 0,3 mg/l liegt [MURL 1991, BGR 2002, RUHRVERBAND 2001]. Im weiteren Verlauf der Ruhr werden bis Echthausen keine höheren Werte für Zn mehr erreicht. Dem Verlauf der Zn-Gehalte im Sediment des Kerns E2 entsprechend, verringern sich die Zn-Konzentrationen auch im Ruhrwasser bei Kilometer 183 drastisch. Zwischen 1961 und 1994 gehen die gemessenen Konzentrationen annähernd um 80% zurück. Im weiteren Verlauf der Ruhr steigen die Werte aufgrund von Einleitungen im Bereich Oeventrop/Wildshausen und zwischen Arnsberg und Neheim nochmals leicht an. Im letztgenannten Abschnitt münden die Röhr, als größerer Nebenfluss, und der belastete Baumbach in die Ruhr. Der Baumbach wurde 1988 in die Gewässergüteklasse III (stark verschmutzt) und die Röhr in die Gewässergüteklasse II-III (kritisch belastet) eingeteilt [STADT ARNSBERG 1988].



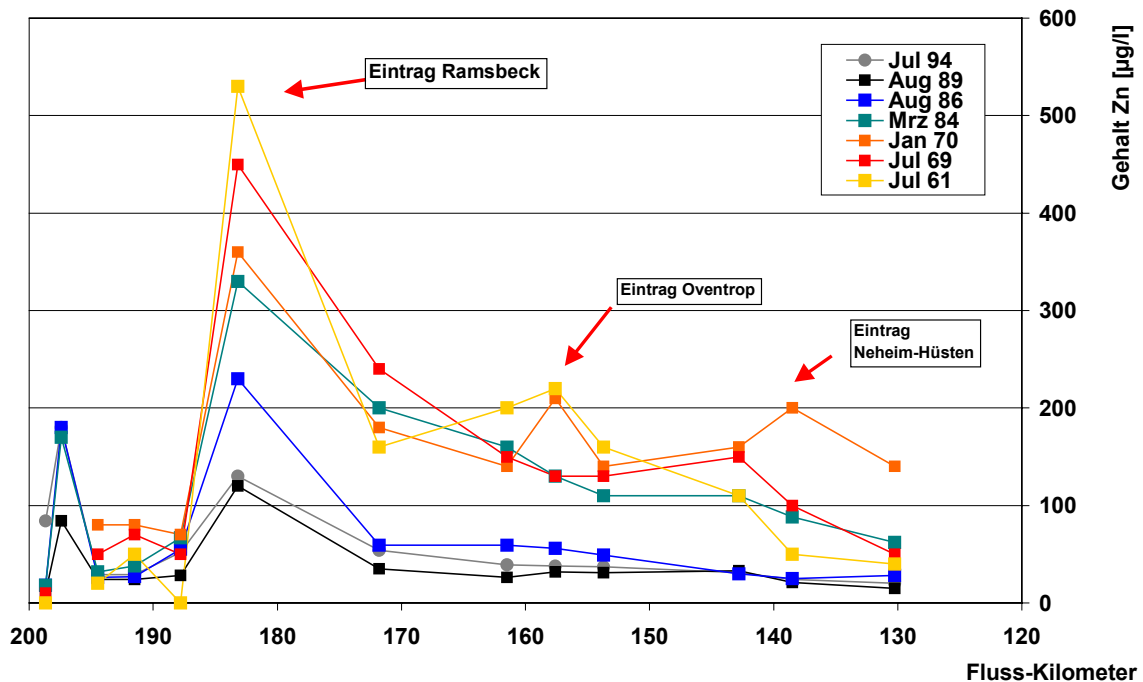


Abbildung 60: Veränderungen der Zinkeinträge im Verlauf der Ruhr zwischen 1961 und 1994 [DATEN RUHRVERBAND 2001]

Die Ergebnisse der Ruhrlängsuntersuchungen zeigen auch für die Elemente Pb, Cu und Ni eine Erhöhung der Konzentrationen nach dem Zufluss von Valme, Elpe, Nierbach und Neger. Die Werte für Pb und Cu steigen im weiteren Verlauf im Bereich Neheim-Hüsten nochmals an [RUHRVERBAND 1972-1999].

#### 5.2.3.1 Bergbau

Als Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse werden die untersuchten Schwermetalle in zwei Gruppen zusammengefasst, wobei aber auch Korrelationen zwischen den Elementen der verschiedenen Gruppen bestehen. Die Konzentrationsverläufe der untersuchten Schwermetalle zeigen, dass sich die beiden Gruppen hauptsächlich im Zeitpunkt der Maximaleinträge der Schadstoffe ins Sediment unterscheiden. Die Zeitpunkte der relativen Konzentrationsänderungen sind hingegen bei allen Elementen annähernd identisch, sodass von einer regional dominierenden Quelle als Eintragsursache auszugehen ist.

Die in Gruppen zusammengefassten Elemente treten in Hauptmineralphasen (Pb, Zn, S) oder in akzessorischen Mineralphasen (Cu, Ba, As, Cr, Sn, Sb, Ag) alle im Erzbergbau Ramsbeck auf. Die Erzlagerstätte, ca. 55 km ruhraufwärts von Echthausen gelegen, hat eine Ausdehnung von 12 km Länge in ostwestlicher Richtung und eine Breite von 4 km. Der Ramsbecker Hauptgangzug wird quer durch den Nierbach, die Valme, die Elpe sowie die Neger angeschnitten. Die Gruben verlaufen ebenfalls in West-Ost-Richtung mit der Erzaufarbeitung am Bastenberg bei Ramsbeck. Hier existiert auch die größte Halde

(Willibald) mit einem Volumen von 1,6 Mio. m<sup>3</sup> [BEZIRKSREGIERUNG ARNSBERG – ABTEILUNG ENERGIE UND BERGBAU 2002].

Ca und P können hingegen keinen dominierenden Mineralphasen zugeordnet werden. Es ist davon auszugehen, dass es sich hier um Einträge durch die Erzaufbereitung handelt, da Calciumsalze der Phosphorsäure oder von Phosphorthioestern als Flotationsmittel für sulfidische Pb- und Zn-Erze verwendet wurden [RÖMPP 1995].

Seit langem gibt es Hinweise auf die Belastung der Region durch den Pb-Zn-Erzbergbau. Berichte über Gewässerbelastungen und Schäden an Kulturlächen durch das mit Pochsand und Schwermetallen belastete Wasser von Elpe und Valme gehen bereits auf die Mitte des 19. Jh. zurück. [GILHAUS 1995]. Der Ruhrverband weist in seinen Berichten ebenfalls auf die erhöhten Schwermetalleinträge in die Ruhr, „wegen der Durchquerung der vererzten Region“ hin [RUHRVERBAND 1999]. HÖCK ordnet die Schwermetallgehalte im Flusssediment des Oberlaufes der Ruhr ebenfalls dem Bergbau im Elpe- und Valmetal sowie dem ehemaligem Cu- und Pb-Abbau in Bönkhausen an der Röhr zu. Der Blei- und Zinkeintrag wird im Bereich Ramsbeck u.a. durch die noch vorhandenen Halden begründet [HÖCK 1978].

Bisher existieren keine Untersuchungen wie weit die Belastungen des Bergbaus in Ramsbeck ruhrabwärts reichen. Da das Stauwehr Echthausen im Oberlauf der Ruhr die erste Sedimentfalle darstellt ist von einer Belastung der Sedimente durch den Erzbergbau auszugehen. Ein Vergleich der eingetragenen Zn- und Pb-Gehalte in das Stauwehr Echthausen mit den Produktionszahlen aus Ramsbeck veranschaulicht den engen Zusammenhang (s. Abbildung 61).

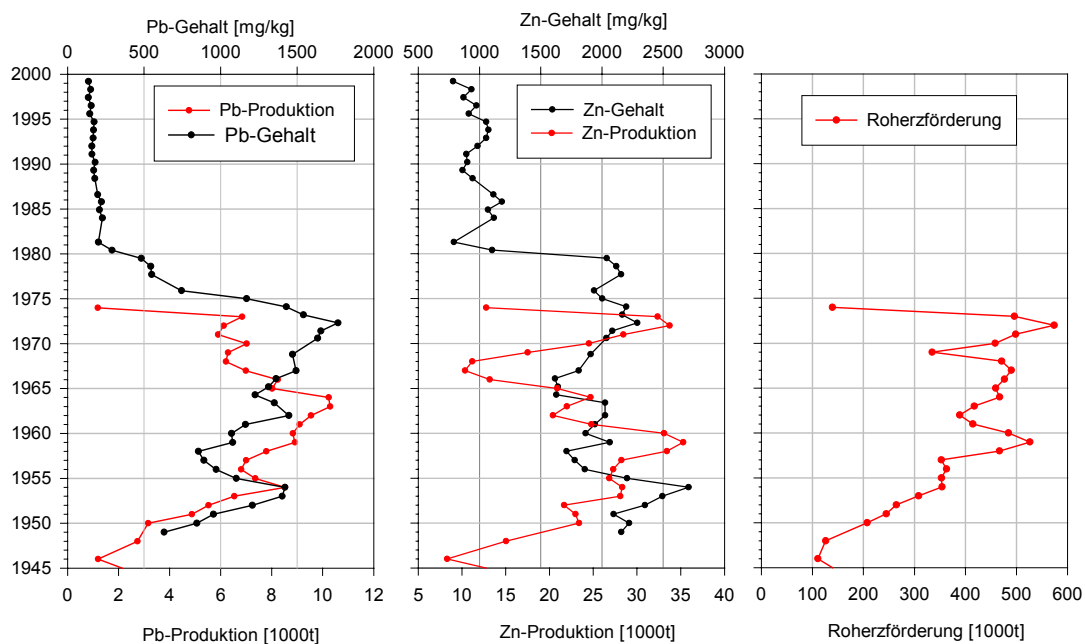


Abbildung 61: Vergleichende Darstellung der Pb- und Zn-Gehalte im Sediment des Kerns E2 mit den Produktionszahlen des Bergwerkes Ramsbeck [BAUER et al. 1979]

Die Entwicklung der Pb-Konzentrationen verläuft bis 1963/64 parallel zur Pb-Produktion von Ramsbeck. Bis 1973 nimmt die Produktion von 10000 auf 6000t Pb ab, während die Pb-Konzentration im Sediment weiter ansteigt. In diesem Zeitraum verläuft die Konzentrationskurve des Pb parallel zur Gesamtroherzförderung des Bergwerkes. Die Pb-Sedimentkonzentration geht mit der Stilllegung des Werkes zu Beginn des Jahres 1974 rapide zurück.

Sb ist als Spuren- bzw. Nebenelement in vielen Pb-Erzen enthalten und wird als Indikator für Pb-Emissionen aus Hüttenbetrieben bzw. Bleibergwerken eingesetzt [STURGES & HARRISON 1986 zitiert in DEIBMANN 1996]. Tl wird nur in geringen Mengen industriell eingesetzt. Es wird hauptsächlich bei der Verhüttung und Aufarbeitung aus Pb-Zn-Erzen freigesetzt. Weitere Tl-Emissionsquellen sind die Kohleverbrennung und die Zementherstellung [ALLOWAY 1999, HIRNER et al. 2000]. Beide Elemente sind somit gute Tracer zum Aufspüren von Belastungsquellen aus dem Pb-Zn-Erzbergbau. Der Zeitraum von 1949 bis 1980, in dem der überwiegende Pb-Eintrag in die Sedimente von Echthausen erfolgte, ist durch eine enge Beziehung zwischen dem Pb-Gehalt einerseits sowie den Tl- und Sb-Konzentrationen andererseits gekennzeichnet (Bestimmtheitsmaß  $R^2=0,727$  bzw.  $0,721$ ) und somit als weiterer Beleg für die Herkunft der Einträge aus dem Erzbergbaugbiet Ramsbeck zu werten. In den darauffolgenden 18 Jahren ist diese Korrelation deutlich geringer. Folglich existieren noch andere Emissionsquellen für Pb, die bis 1980 möglicherweise durch den dominanten Pb-Eintrag aus dem Bergbau überlagert wurden.

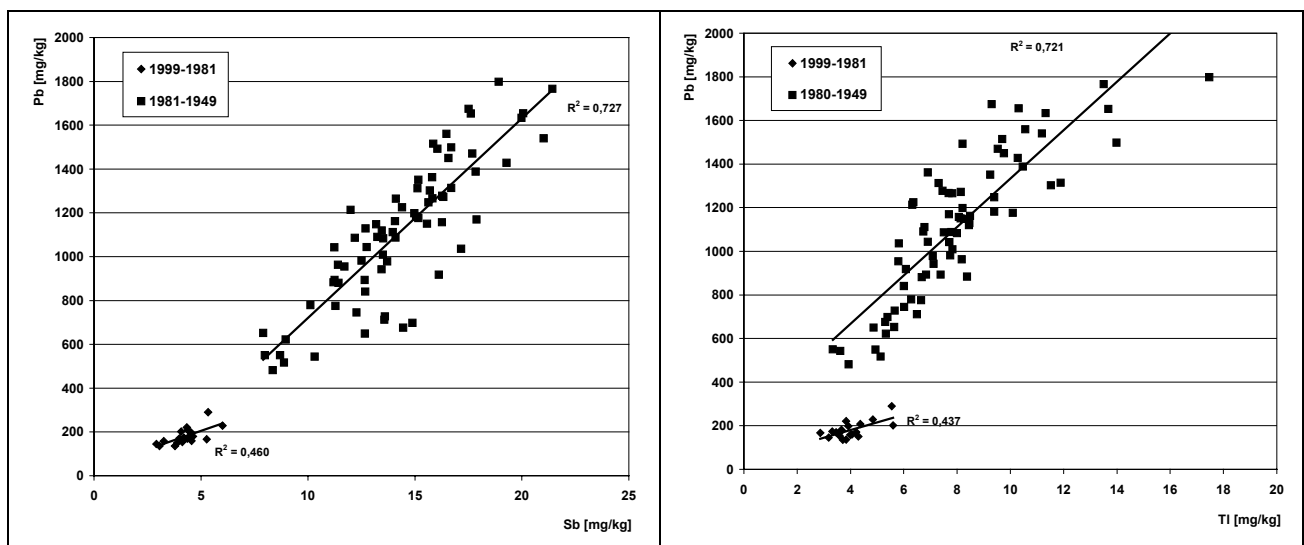


Abbildung 62: Korrelationen zwischen Pb und Sb bzw. Tl in den Zeiträumen 1999-1981 und 1980-1949 im Kern E2

Ein Vergleich der Zn-Produktionszahlen von Ramsbeck mit den Zn-Sedimentgehalten aus dem Stausee Echthausen zeigt große Ähnlichkeiten im Verlauf beider Kurven. Die starken Schwankungen in der Produktion sind jedoch nicht in gleicher Größenordnung im Sediment wiederzufinden. Trotzdem ist die Zn-Förderung von Ramsbeck als Ursache für den Zn-Gehalt des Stauseesedimentes der dominierende Faktor. Zusätzliche Einträge aus anderen Quellen im Raum Oeventrop und Neheim-Hüsten sind in geringerem Umfang noch zu

berücksichtigen, was auch die Ruhrlängsuntersuchungen des Ruhrverbandes deutlich gemacht haben.

Bei einer Reihe von Elementen (Zn, Cd, Ni, Cr, Sn, Cu, Ba, As und Ag) fällt auf, dass nach der Stilllegung des Bergwerkes die Sedimentkonzentrationen zunächst absinken, dann aber nochmals bis 1979 ansteigen. Anschließend sinken die Werte ebenso rapide und stark ab wie es für Tl, Pb und Sb 1973/74 zu beobachten ist. Auch die Ruhrwasseruntersuchungen bestätigen eine hohe Zinkfracht der Ruhr noch bis in die 1980er Jahre.

Möglicherweise kann dies mit dem weiteren Schicksal der Gruben nach der Stilllegung erklärt werden. Es ist anzunehmen, dass das gut bewetterte Grubensystem aus Kostengründen geflutet worden ist. Die an den Stollenwänden vorhandenen oxidierten Minerale waren leichter löslich als die reduzierten Mineralverbindungen und reicherten sich mit den Jahren im Grubenwasser an [MARQUES et al. 2001]. Ende der 1970er Jahre wurde in Ramsbeck ein Besucherbergwerk errichtet und im Zuge dieses Projektes wurden die hierfür benötigten Stollen durch Sumpfungsmaßnahmen freigepumpt. Die in die Vorflut der Valme abgegebenen Abwässer waren sehr wahrscheinlich hoch mit Schwermetallen belastet und haben so zu dem zweiten Eintragsmaximum 1979 geführt.

Die weiterhin festgestellten markanten Rückgänge der Sedimentschwermetallgehalte in den Jahren 1954 sowie 1963 sind mit den Rückgängen in der Produktion durch das Bergwerk Ramsbeck zu vereinbaren.

Alle Veränderungen in der Produktion hatten auch einen Einfluss auf die Cu-, Ba- und As-Gehalte im Sediment. Dennoch werden für diese Elemente trotz steigender Förderung insgesamt sinkende Einträge festgestellt. Das Maximum der Belastung liegt in den Jahren 1950 bis 1952.

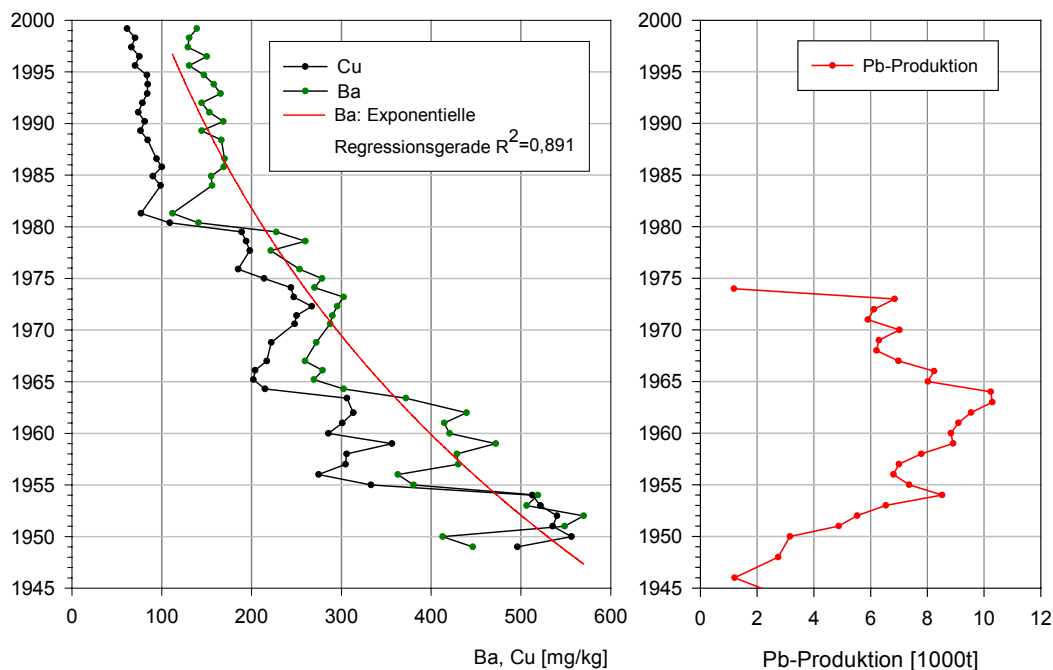


Abbildung 63: Veränderungen der Cu- und Ba-Konzentrationen im Kern E2 im Vergleich zur Produktion des Bergwerkes Ramsbeck [BAUER et al. 1979]

Eine Ursache könnte in den Elementgehalten der geförderten Erze selbst liegen. Im Ramsbecker Hauptzug treten Baryt und Kupferkies in Querkluftmineralisationen auf [PODUFAL 1996]. Möglicherweise nimmt der Anteil dieser Mineralphasen mit zunehmender Tiefe und dementsprechend späteren Abbaujahren ab. Möglicherweise handelt es sich aber auch um den Elementeintrag älterer Haldensickerwässer, für die eine kontinuierliche exponentielle Abnahme der Belastung typisch ist. Die Konzentrationsabnahme von Cu und Ba kann durch eine exponentielle Regressionskurve mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2=0,891$  sehr gut beschrieben werden (s. Abbildung 63). Es handelt sich offenbar um eine Kombination aus Einträgen der Erzförderung in Ramsbeck und Auswaschungen aus umliegenden Bergbauhalden. Als Bergbauhalden in Betracht kämen Altablagerungen der Gruben im Röhrtal bei Hagen und Bönkhausen, die in der Nähe des Stausees Echthausen liegen.

### 5.2.3.2 Verarbeitende Industrie

Betriebe der verarbeitenden Industrie befinden sich in größerer Anzahl in Meschede, Arnsberg (mit Neheim-Hüsten) sowie entlang der Röhr. Die Ruhrlängsuntersuchungen belegen für Zn erhöhte Einträge im Bereich Wildshausen-Oeventrop und in Neheim-Hüsten [RUHRVERBAND 1973-1999].

In Oeventrop-Wildshausen befand sich als größtes Industrieunternehmen bis 1990 ein Zellstoffwerk, welches zu einer starken Verschmutzung der Ruhr mit organischem Material führte [RUHRVERBAND 1999, STADT ARNSBERG 2000]. Die Abfälle des Werkes enthielten einen leicht erhöhten Zn-Anteil [StUA Lippstadt 2002]. Die Rutschung der werkseigenen Abfalldeponie Lattenberg 1988 lässt sich hingegen anhand der Schwermetallgehalte im Sediment nicht nachweisen. Als weitere Belastungsquelle in Oeventrop kommt die Verbandskläranlage mit ihrer sehr schlechten Reinigungsleistung in Betracht [STADT ARNSBERG 1988].

Weitere große Industriebetriebe wie zwei Papierfabriken in Arnsberg, die Honsel Aluminiumwerke und die Perstorp Chemische Fabrik zur Herstellung von Formaldehyd belasten die Sedimente in Echthausen, soweit hier feststellbar, nicht mit den untersuchten Schwermetallen.

Hingegen führen die Industriebetriebe der Metallverarbeitung und Oberbehandlung (Galvanik) in Neheim-Hüsten und insbesondere am Baumbach in Arnsberg zu einer Belastung der Ruhr mit Zn, Cu und Cr [DATEN RUHRVERBAND 2001, freundliche mündl. Mitteilung Herr Becker, Wasserwerk Echthausen, STUA LIPPSTADT 1995]. Ursache hierfür ist u.a. die schlechte Reinigungsleistung der Kläranlagen Arnsberg und Neheim [RUHRVERBAND 1999, STADT ARNSBERG 2000].

Bis 1966 bestand mit dem Walzwerk der Hüstener Gewerkschaft in Hüsten der bis dahin größte metallverarbeitende Betrieb der Region. Die Halden dieses ehemaligen Hochofenstandortes (bis 1943) führen zu einer geringen Beeinträchtigung der Ruhr [NATURSCHUTZZENTRUM MÄRKISCHER KREIS 1998].

Während sich der Gehalt an Schwermetallen im Sediment nach der Stilllegung des Erzbergwerkes Ramsbeck stark verringert hat, fällt im Zeitraum 1982-1986 eine starke Erhöhung der Cr-Gehalte und, weniger stark, auch für Zn, Cd und Ni auf (s. Abbildung 64). Üblicherweise liegt der Wert für Cr in den 1980er Jahren immer unterhalb der Nachweisgrenze von  $2\mu\text{g/l}$ . Diese zusätzliche Belastung wird auch im Ruhrwasser an der Messstelle „Brücke Echthausen“ für den Zeitraum Oktober 1982 bis Oktober 1986 gemessen. Durch die Ruhrlängsuntersuchungen des Ruhrverbandes lässt sich die Ursache dieser Belastung bis in den Oberlauf der Ruhr zur Einmündung der Neger zurückverfolgen (s. Abbildung 65). Möglicherweise wurde durch verstärkte Sumpfung von Gruben oder Eingriffe an Halden die Grundlast in der Ruhr erhöht.

Die ausgeprägte Cr-Belastung der Ruhr in Neheim Hüsten 1985 kann auf verstärkte Einträge aus der galvanotechnischen Industrie zurückgeführt werden. In diesem Sedimentabschnitt wird Cr stärker an amorphe Eisenoxide gebunden, was auf einen höheren anthropogenen Eintrag hinweist. Der residuale Anteil sinkt gleichzeitig von ca. 80 auf 75%. Diese Veränderung zeigt nur eine Tendenz an, da es sich aufgrund der Schwankungen innerhalb der Fehlergrenzen nicht um eine signifikante Bindungsformänderung handelt.

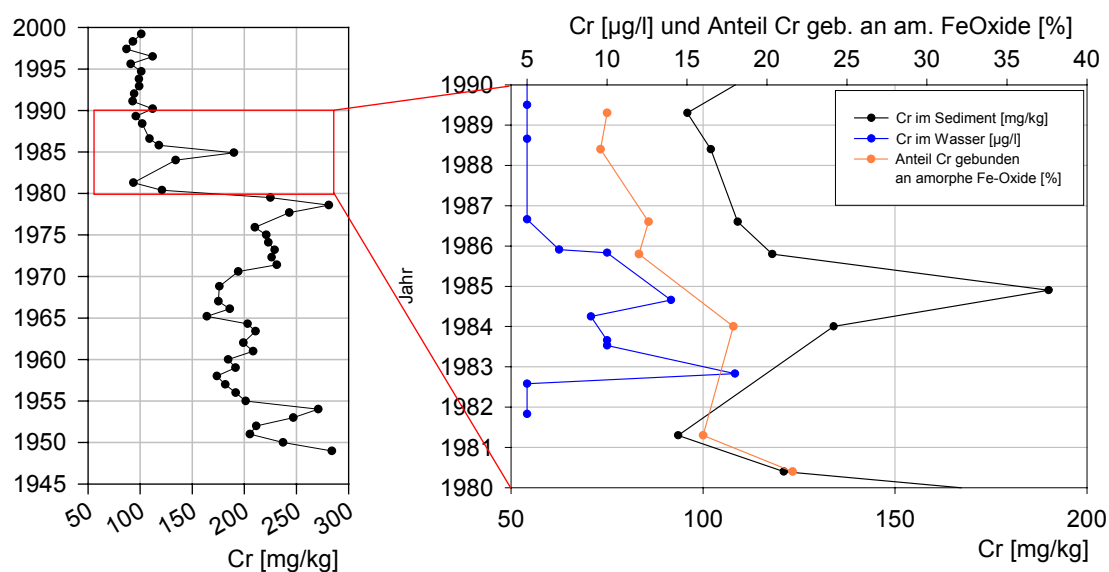


Abbildung 64: Cr-Gehalt im Sediment/Wasser und Bindungsverhalten von Chrom an amorphe Eisenoxide zwischen 1982 bis 1986 [DATEN RUHRVERBAND 2001]

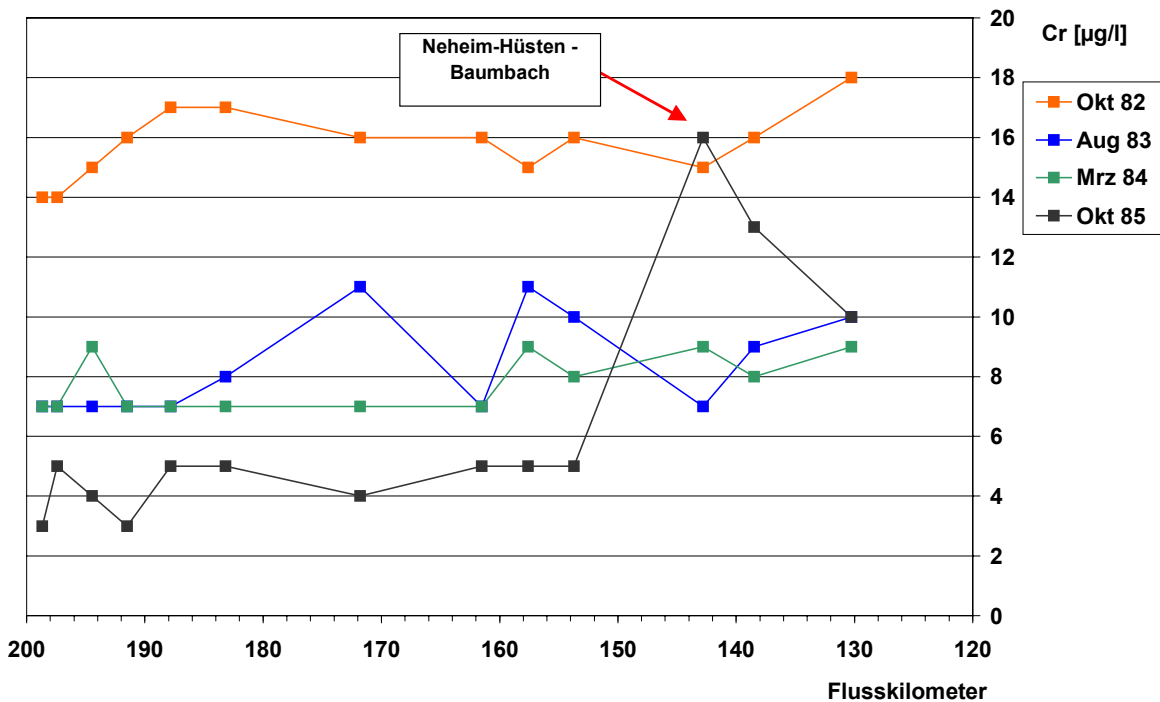


Abbildung 65: Veränderungen der Cr-Gehalte im Ruhrwasser zwischen Quelle und Stauwehr Echthausen zwischen 1982 und 1985 [DATEN RUHRVERBAND 2001]

### 5.2.3.3 Verkehr

Einträge über den Verkehr sind aufgrund der Nähe der Straßenverkehrswege und der größeren Städte zur Ruhr zu erwarten. Stark frequentierte Verkehrswege sind die B7 zwischen Echthausen und Bestwig, die B480 zwischen Olsberg und Winterberg sowie seit 1984 die A 445, die z.T. in unmittelbarer Nähe der Ruhr verlaufen.

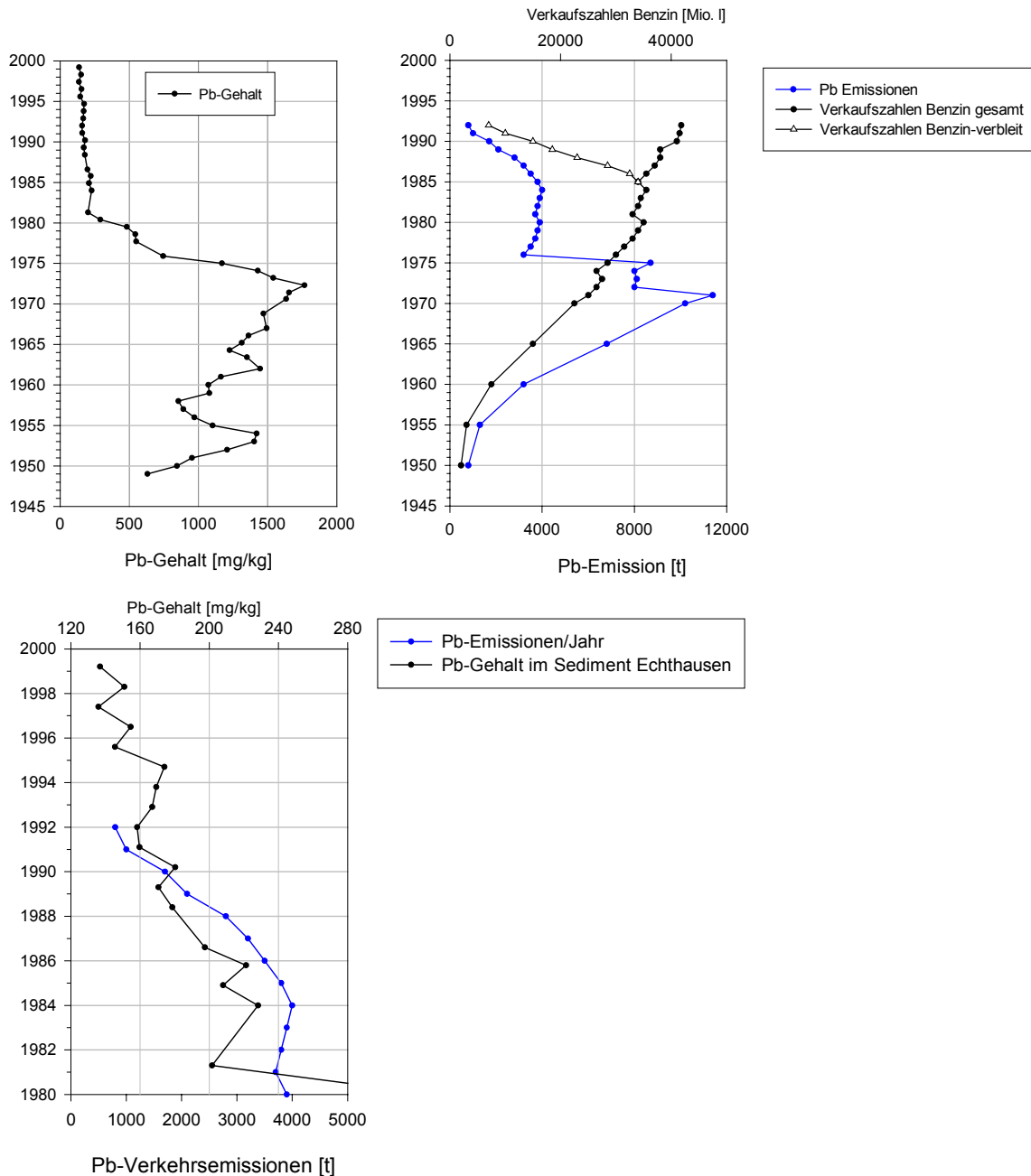


Abbildung 66: Veränderungen der Pb-Gesamtgehalte im Vergleich zu den verkehrsbedingten Pb-Emissionen und den Benzinverkaufszahlen [HAGNER 1999]

Die Pb-Gesamtgehalte des Kerns E2 sowie die Verkehrsemissionswerte für Pb weisen in den 1970er Jahren jeweils einen starken Rückgang auf (s. Abbildung 66).

Der Großteil der Pb-Einträge ist jedoch auf die Bergbautätigkeit in Ramsbeck zurückzuführen, wie der Vergleich der Pb-Gehalte mit den Produktionszahlen und die Korrelationen der Tracerelemente Sb und Tl gezeigt haben. Es ist aber davon auszugehen, dass ein Teil des Konzentrationsrückganges im Sediment auf die Minderungsmaßnahmen des Benzinbleigesetzes 1971 und 1976 zurückzuführen ist. Eine Analyse der Blei-Isotopenzusammensetzung für die Sedimente Echthausen durch REGIER (2002) lässt einen Verkehrsanteil der Bleibelastung von ca. 30% erkennen.



Sehr viel deutlicher wird der Zusammenhang zwischen dem Pb-Gehalt und dem Verkehrseintrag in den Jahren nach 1980. In diesem Zeitraum erfolgte zunächst durch das Verkehrswachstum eine Zunahme der Emissionen und nach 1985 ein langsamer Rückgang durch die zunehmende Akzeptanz des „bleifreien“ Benzins. Ein analoger Verlauf ist für die Pb-Konzentration im Sediment des Kerns E2 festzustellen.

#### 5.2.3.4 Abwassereinleitungen durch Kläranlagen

Die Ruhr wurde im Oberlauf, wie bereits erwähnt, teilweise durch veraltete Kläranlagen übermäßig verschmutzt. Hierzu gehörten besonders die Kläranlage „Alte Ruhr“ in Oeventrop sowie die Kläranlagen (KA) Arnsberg und Hüsten. Die KA Oeventrop und Hüsten wurden bis 1994 modernisiert, die KA Arnsberg durch Umleitung von Abwässern entlastet [STADT ARNSBERG 2000]. Nach 1994 kann u.a. für Zn eine Verringerung des Gesamtgehaltes im Sediment des Stausees Echthausen festgestellt werden. Sehr wahrscheinlich besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den Modernisierungsmaßnahmen und dieser Reduktion. In den Sedimenten des Stausees wurden ebenfalls große Mengen Phosphor eingetragen, die besonders in den 1970er Jahren maximale Werte annahmen (s. Abbildung 67). Die starke Verringerung dieser Phosphoreinträge ist auf die Einstellung des Bergbaus bzw. der Einleitung von Gruben- und Haldensickerwässer zurückzuführen. Phosphorhaltige Salze wurden als Flotationsmittel verwendet [RÖMPP 1995]. Ein nicht näher quantifizierbarer Teil der Reduktion ist auf die 1. Stufe der Verringerung des Phosphatgehaltes in Waschmitteln zurückzuführen. Der 2. Reduktionsschritt ist im Sediment ablesbar und kann eindeutig dieser legislativen Maßnahme des PhöchstMengV zugeordnet werden. Die Verringerung des Phosphorgehaltes 1995 geht auf den Ausbau der o.g. Kläranlagen zurück.

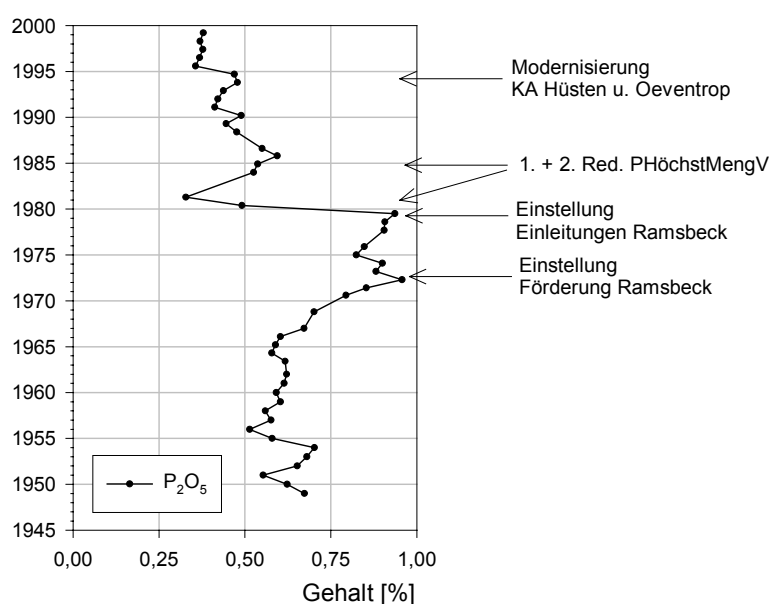


Abbildung 67: Phosphorgehalt im Sedimentkern E2

#### 5.2.3.5 Geogener Eintrag

Aufgrund der im Vergleich zum Urtsee stark erhöhten Mobilisierbarkeit aller Elemente und der sehr eindeutigen Quellenermittlung ist von einem sehr hohen anthropogenen Anteil in den Zeiträumen sehr hoher Belastung für viele Elemente auszugehen. Dies belegen auch die besonders hohen Anreicherungsfaktoren der meisten Elemente gegenüber den regionalen Hintergrundwerten. Der sich daraus ergebende prozentuale geogene Anteil an den Schwermetalleinträgen liegt für Pb, Tl und Zn unter 10% und für As, Ag, Cu, Cr und Sn zwischen 10 und 40%. Lediglich für Fe, V, Fe, Ni, Sb und Ba überwiegen die Einträge geogener Herkunft.

Die anthropogenen Einträge nehmen seit 1980 stetig ab, sodass gleichzeitig der prozentuale Anteil der Schwermetalle geogener Herkunft angestiegen ist. Erkennbar ist dies wiederum an den Veränderungen der Schwermetallbindungsformen. Mit absinkenden anthropogenen Einträgen, werden die Elemente zunehmend in stabileren Bindungen fixiert. Dies lässt sich am besten für Cr und Pb belegen. Cr wird verstärkt in der silikatischen residualen Phase gebunden, und der leicht nachlieferbare sowie der mobile Anteil des Pb nehmen stetig ab.

#### 5.2.4 Schwermetalleintrag über den Luftpfad

In unmittelbarer Nähe des Stauwehres Echthausen befindet und befand sich in den letzten Jahrzehnten keine luftbelastende Industrie. Es ist davon auszugehen, dass sich die Haupteinträge aus der Luft zum einen aus dem Ferntransport des westlich gelegenen Ruhrgebietes (Entfernung Dortmund ca. 25 km) und zum anderen aus den Belastungen durch den Straßenverkehr in der näheren Umgebung zusammensetzen. Für Echthausen können für die nasse und trockene Deposition die entsprechenden Urtsee-Werte übernommen werden. Es ergeben sich auf Grundlage der in Tabelle 27 dargestellten Depositionsraten für eine Wasseroberfläche von 19 ha ein jährlicher Eintrag von 2,2kg Pb, 0,07kg Cd, 0,09kg As, 8kg Cu und 0,08kg Cr.

#### 5.2.5 Bilanzierung von Belastungspfaden

Durch die Auswertung der jahrzehntelang durchgeführten Ruhrwasseruntersuchungen des Ruhrverbandes können für einzelne Dekaden die Mediane der Schwermetallkonzentrationen berechnet werden. Zusammen mit den mittleren Abflüssen am Pegel Neheim-Hüsten in unmittelbarer Nähe des Stauwehres Echthausen lassen sich durchschnittliche Schwermetalljahresfrachten für den Eintritt der Ruhr in den Stausee an der Messstation „Brücke Echthausen“ bestimmen. Es handelt sich dabei um eine grobe Abschätzung, da eine Medianbildung von Schwermetallkonzentrationen in der Wasserphase über 10 Jahre aufgrund der unterschiedlichen Abflussverhältnisse mit Fehlern behaftet ist. Diese werden nur z.T. durch die Berücksichtigung des Medians der Jahresabflüsse ausgeglichen.

Tabelle 30: Durchschnittliche Konzentrationen und Jahresfrachten an der Ruhr-Messstation „Brücke Echthausen“ [Quelle: Abflussdaten – StUA Lippstadt, Schwermetallkonzentrationen Ruhrverband]

Jahrzehnt	Abfluss [m³/s]	Zn [mg/l]	Zn [t/a]	Pb [mg/l]	Pb [t/a]	Cu [mg/l]	Cu [t/a]
1960er Jahre	20,41	0,050	32,2	0,050	32,2	*	*
1970er Jahre	16,38	0,058	30,0	0,025	12,9	0,02	10,1
1980er Jahre	21,63	0,030	20,5	0,008	5,5	0,009	5,0
1990er Jahre	17,65	0,025	13,9	0,003	1,7	0,009	5,0

\*: zu geringe Datenzahl

Der starke Rückgang der Jahresfrachten seit den 1960er Jahren korrespondiert direkt mit dem Rückgang der Schwermetallkonzentrationen im Seesediment. Ein Vergleich des Schwermetalleintrages in den Stausee Echthausen über die Ruhr mit den Luftimmissionen kann nur für die 1980er Jahre erfolgen. Die Luftimmissionswerte lagen zu Beginn der 1970er Jahre nach einer Schätzung ungefähr um den Faktor 3 über denen der 1980er Jahre [UMWELTBUNDESAMT 1998].

Der Vergleich zeigt, dass der Schwermetalleintrag in den Stausee Echthausen mit einem Anteil am Gesamteintrag von ca. 0,5% für Zn, Pb und Cu vernachlässigbar gering ist. Eine Vollständige Bilanzierung ist allerdings nicht möglich, da am Stauwehr keine weitere Messstation vorhanden ist. Die nächsten Messungen der Ruhrgüte durch den Ruhrverband erfolgen erst wieder in Wickede, wo die Ruhr durch Einleitungen stärker belastet wird als in Echthausen.

## 5.3 Harkortsee

### 5.3.1 Belastungszeiträume

In den letzten 50 Jahren wurden sehr große Schadstoffmengen und Schwermetalle in den Harkortsee eingetragen. Die Sedimente sind stark bzw. übermäßig stark mit Cd, Cu, Zn, Sn, Pb und Tl kontaminiert worden. Aber auch Sb, Cr, Ag und Ni wurden in hohem Maße angereichert. Lediglich V, Fe und Ba wurden nur in geringem Umfang eingetragen. Der Zeitraum der höchsten Belastung lag zwischen 1955 und 1975 mit einem Maximum in 1967/68. Für Sb lag das Eintragsmaximum ca. 7 Jahre zuvor. Auch wenn die Schadstoffeinträge in den 1980er und 1990er Jahren deutlich reduziert wurden, sind die Sedimente der letzten 10 Jahre immer noch mäßig bis stark mit Cd, Zn, Tl, Cu und Sn belastet. Die hohe Anreicherung fast aller untersuchten Schwermetalle ist typisch für einen stark belasteten Ballungsraum mit hohem Anteil an industrieller Produktion. Das festgestellte Belastungsmaximum Ende der 1960er Jahre stimmt gut mit den Ergebnissen von MÜLLER (1981) überein.

Die durchgeführte Hauptkomponentenanalyse bestätigt den Eindruck einer sehr uniformen Entwicklung der Eintragsereignisse aller untersuchten umweltrelevanten Schwermetalle. Die erste Elementgruppe enthält alle anthropogen eingetragenen Schadstoffe. Die Ursache für deren sehr einheitlichen Konzentrationsveränderungen liegt wahrscheinlich in der monostrukturell ausgerichteten Industrie des Einzugsgebietes begründet. Die zweite Gruppe

wird durch die Haupt- und Spurenelemente geogener Herkunft gebildet, während die dritte Gruppe mit Ca und P wieder anthropogen eingetragene Elemente enthält.

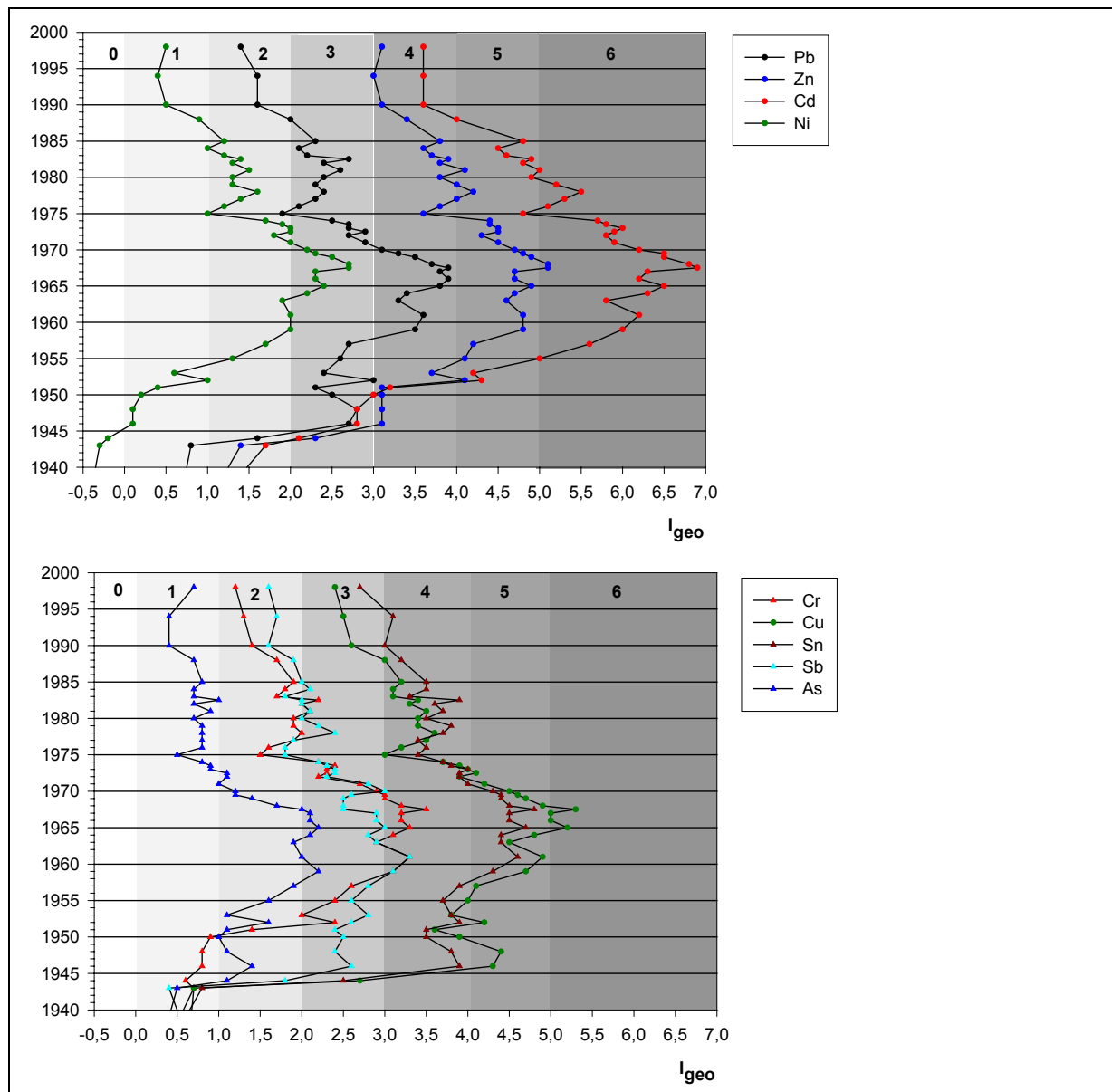


Abbildung 68: Veränderungen des Geoakkumulationsindex der Schwermetalle im Kern H7 - 0: unbelastet, 1: unbelastet bis mäßig belastet, 2: mäßig belastet, 3: mäßig bis stark belastet, 4: stark belastet, 5: stark bis übermäßig belastet, 6: übermäßig belastet [MÜLLER 1979]

### 5.3.2 Veränderung der Bindungsformen

Mit zunehmenden anthropogenem Schwermetalleintrag in den Harkortsee verändern sich die Anteile an den verschiedenen Elementbindungen markant. Dies wird insbesondere beim direkten Vergleich der Bindungsformen im Auenboden, der aus der Zeit vor dem Aufstau stammt, mit den Bindungsformen der in den 1960er Jahren eingetragenen Schwermetalle deutlich. Die Elemente sind bei ansteigenden Einträgen deutlich weniger stark fixiert als in den Auensedimenten. Während Cr in den vor 1931 abgelagerten Sedimenten fast vollständig in der silikatisch residualen Phase fixiert ist, nimmt in den darauf folgenden Jahrzehnten der

Anteil an der leichter mobilisierbaren amorphen Eisenoxidphase beträchtlich zu. Cu wird ebenfalls weniger stark in der residualen und der organischen Fraktion gebunden. Stattdessen steigen der sulfidisch gebundene Anteil und das mobile Cu an. Die Bevorzugung dieser beiden Bindungsformen lässt sich mit Hilfe thermodynamischer Gleichgewichtsbedingungen begründen. Bei einem pH-Wert von ca. 5,5 im Sediment kann Cu sowohl als  $\text{Cu}^{2+}$  als auch als  $\text{Cu}_2\text{S}$  vorliegen. Welche der beiden Phasen die thermodynamisch stabilere ist, hängt dabei stark vom Kupfer- und Schwefelgesamtgehalt, sowie vom vorherrschenden Redoxpotenzial ab [NEUMANN-MAHLKAU 1985]. Im vorliegenden Fall konnte ein sehr enger Zusammenhang zwischen Kupfer- und Schwefelgehalt und des prozentualen Anteils der sulfidischen Bindung festgestellt werden.

Zn, Cd und Ni werden in den 1950er bis 1970er Jahren hauptsächlich in der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion gebunden. Die Bindungsanteile in der Residualfraktion und an gut kristallisierte Eisenoxide gehen stattdessen zurück.

Die Pb-Bindungsanteile gehen ebenfalls in der residualen Fraktion zurück, während der Anteil an amorphe Eisenoxide, an die organische Fraktion und in der leicht nachlieferbaren Fraktion (letzteres nur in den 1940er und 1950er Jahren) zunimmt. Die Abnahme des Anteils der leicht nachlieferbaren Fraktion in den 1960er Jahren und die Zunahme der Bindung an die organische Fraktion beruht, wie bereits erwähnt, auf dem hohen Phosphoreintrag in den Harkortsee. Aufgrund der besonderen Affinität von Phosphat zu Blei, erfolgt die Bindung trotz hoher anthropogener Einträge nicht in der leicht nachlieferbaren Fraktion, sondern in der organischen Fraktion. Ob es sich hierbei wirklich um eine durch Phosphor modifizierte organische Bindung handelt, oder um die Bildung von Bleiphosphat, das durch die Extraktionslösung ( $\text{NH}_4\text{EDTA}$ ) gelöst wird, lässt sich nicht entscheiden.

As wird bei ansteigenden anthropogenen Einträgen stärker an amorphe Eisenoxide und in der Residualfraktion gebunden. Die Bindungsanteile in der organischen Fraktion und an Manganoxide verringern sich hingegen. Das Schema der Veränderungen ist in der nachfolgenden Tabelle zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 31: Veränderungstendenzen der Bindungsformanteile für Sedimente des Kerns H7 bei steigenden anthropogenen Schwermetalleinträgen

	<b>Abnahme der Bindungsanteile</b>	<b>Zunahme der Bindungsanteile</b>
Zn	Residual, amorphe Fe-Oxide, gut kristall. Fe-Oxide	mobile Fr., leicht nachlieferbare Fr.
Ni	gut kristall. Fe-Oxide, Residual	mobile Fr., leicht nachlieferbare Fr. amorphe Fe-Oxide, organische. Fr.
Cd	Residual	mobile Fr., leicht nachlieferbare Fr., Mn-Oxide
Pb	Residual	organische Fr., leicht nachlieferbare Fr. (nur z.T.) amorphe Fe-Oxide, Sulfidische Fr.
As	organische Fr., Mn-Oxide	amorphe Fe-Oxide, Residual
Cu	Residual, organische Fr., Mn-Oxide	Sulfidische Fr., mobile Fr.
Cr	Residual	amorphe Fe-Oxide

Die Veränderungen in den Bindungsformen weisen mit einer markanten Zunahme der Mobilität der Elemente auf einen außerordentlich hohen anthropogen eingetragenen Schadstoffanteil hin.

### 5.3.3 Belastungsquelle Wasserpfad

Folgende Zuflüsse in den Harkortsee finden Berücksichtigung:

1. Direkte und indirekte Zuläufe aus den Städten Wetter und Herdecke
2. Zuläufe aus Hagen, dem Märkischen und dem Ennepe-Ruhr-Kreis über die Volme und Ennepe bzw. über die Kläranlage Vorhalle am Südufer des Harkortsees
3. Zulauf über die Lenne und die obere Ruhr

Die Industriebetriebe und die Kläranlage der Stadt Wetter liegen ruhrabwärts des Harkortsees, sodass deren Abwässer als Schadstoffquelle für den Harkortsee nicht zu berücksichtigen sind. Die Industriebetriebe der Stadt Herdecke leiten ihre Abwässer hingegen direkt in den Herdecker Bach oder indirekt in die Kläranlage Hagen-Vorhalle, und somit in den Harkortsee, ein. Sowohl das Abwasservolumen als auch die Belastungsmengen sind im Vergleich zu den Einträgen aus Volme und Ruhr zu vernachlässigen.

Ein wichtiger Faktor für die Belastung des Harkortsees ist die Schadstofffracht der Volme und Ennepe. Die Ruhrgüteuntersuchungen des Ruhrverbandes weisen hohe Konzentrationen an Cd, Pb, Cr, Cu, Zn in der Volme nach [RUHRVERBAND 1973-1999]. Volme und Ennepe sind durch Industrieleitungen seit Ende des 19. Jh. stark verschmutzt [GILHAUS 1995]. In der Gewässergütekarte 1965 wurden beide Flüsse als hoch belastet eingestuft (Gewässergüte IV) [LUA 2002a]. Im langjährigen Mittel führt die Volme dem Harkortsee 13,3% der Gesamtwassermenge zu.

Die Lenne hat aufgrund des erheblich größeren Einzugsgebietes mit 41% einen deutlich höheren Anteil am Wasservolumen. Sie ist ebenfalls seit dem vorletzten Jahrhundert sehr stark verschmutzt und zeigte über viele Jahrzehnte eine gelbbraune bis rote Färbung [freundl. Mitteilung G. Schürg – Untere Wasserbehörde der Stadt Hagen]. Besonders stark wurde der Fluss durch säure- und schwermetallhaltige Einleitungen belastet [GILHAUS 1995].

Es ist allerdings davon auszugehen, dass ein Großteil der Schadstofffracht aus der Lenne bereits beim Durchfließen des Hengsteysees zurückbehalten wurde. Da der Hengsteysee bereits 1954 durch Ausbaggerung von den Sedimenten der Möhnekatastrophe befreit wurde, war die Reinigungsleistung für die nachfolgend eingetragenen Schadstoffmengen sehr hoch (s. Tabelle 32). Die Sedimente des Hengsteysee sind im Vergleich zum Harkortsee höher mit Cr, Cu und Zn belastet. Da die Ruhr vor dem Zusammenfluss mit der Lenne nur eine geringe Belastung aufweist, bleibt als Hauptquelle der festgestellten Belastung des Harkortsees nur noch die Volme übrig.

Tabelle 32: Vergleich der Sedimentbelastung von Harkort- und Hengsteysee [IMHOFF 1990]

Parameter [mg/kg]	Harkortsee (Kern H7)	Harkortsee (Ruhrverband)	Hengsteysee
Blei	287	480	450
Cadmium	19,5	29	18
Chrom	338	280	440
Kupfer	578	830	1240
Nickel	198	250	261
Zink	2415	3120	4030

In der nachfolgenden Abbildung sind die potenziellen Belastungsquellen zusammengefasst. Es handelt sich überwiegend um Industriebetriebe der Eisen- und Stahlindustrie, die in Hagen bis in die 1970er Jahre die industrielle Produktion beherrschten. Als weitere Großbetriebe wurden ein Batteriehersteller und eine große Fabrikation für Textildrucke berücksichtigt. Weitere Belastungsquellen sind die Kläranlagen an Volme, Ennepe, Lenne und Ruhr.

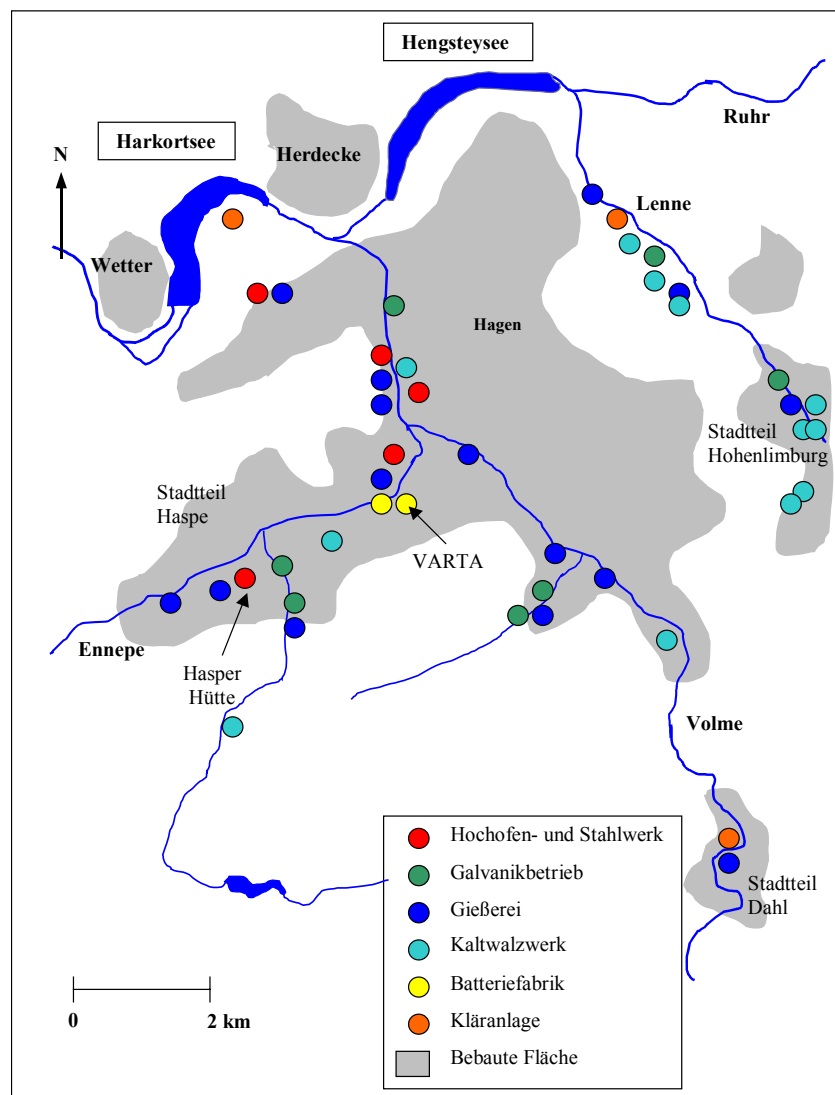


Abbildung 69: Potenzielle Belastungsfaktoren für den Harkortsee

### 5.3.3.1 Verarbeitende Industrie

Die Industriestruktur der Stadt Hagen und der angrenzenden Städte Hohenlimburg, Gevelsberg und Ennepetal ist stark durch die Eisen- und Stahlerzeugung und -verarbeitung geprägt. In Hagen waren ein großes Hüttenwerk (Klöckner AG – Hasper Hütte), 4 Stahlwerke und viele Betriebe der metallverarbeitenden Industrie angesiedelt. Hierzu zählten 1960 20 Gießereibetriebe, 10 Ziehereien und Kaltwalzwerke, ca. 70 Schmieden, Galvanikbetriebe und sonstige metallverarbeitende Industriebetriebe sowie 40 Betriebe der Stahl- und Maschinenbaubranche [HILDENBRAND 1970].

Die Strukturdaten der Industrie- und Handelskammer bestätigen die Dominanz des Stahlsektors. 1950 waren 63,7% aller Industriebeschäftigten in eisen- und stahlschaffenden und -verarbeitenden Industriebereichen tätig, 1967 lag der Prozentsatz noch bei 56,1%. Das gleiche Bild zeigt sich bei der Berechnung der prozentualen Anteile der o.g. Industriezweige am Gesamtumsatz (1950: 60,6% - 1967: 51,6%) [HILDENBRAND 1970]. Allein der Umsatzanteil der Hochofen- und stahlerzeugenden Industrie betrug in Hagen 1955 35% (s. Abbildung 70). Diese stark monostrukturell ausgerichtete Industrie wird ergänzt durch Betriebe der elektrotechnischen Industrie (als größtes Unternehmen die Batterien- und Akkumulatorenfabrik AG VARTA), des Maschinenbaus, der Süßwarenindustrie und durch einen großen Betrieb der Textildruckindustrie.

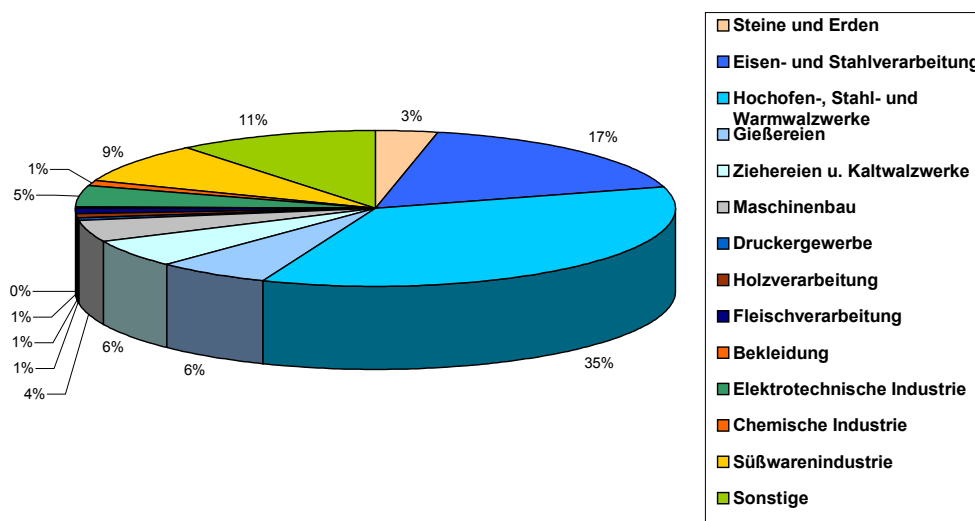


Abbildung 70: Umsatzverteilung verschiedener Industriezweige in Hagen 1955 [HILDENBRAND 1970]

Aufgrund dieser einseitigen Struktur hatten Zeiten konjunktureller Schwächeperioden großen Einfluss auf die Region. Mit der Rezession 1966/67 wurde der Strukturwandel eingeleitet, der in der Mitte der 1970er Jahre seinen Höhepunkt erreichte. Durch Absatzprobleme auf den Weltmärkten wurden allein in Hagen 23.000 Industriearbeitsplätze abgebaut. Nach der Schließung des Hochofenwerks 1972, wurden bis 1976 alle weiteren stahlerzeugenden Betriebe stillgelegt. Weitere große Betriebe der Eisen- und Stahlverarbeitung folgten bis 1982.



Die meisten Betriebe stellten eine große Belastung für die Luft- und Wassergüte in der Stadt Hagen dar, sodass sich die Umweltsituation nach den Stilllegungen spürbar verbesserte [RUHRVERBAND 1974].

Die Einwohnerzahl Hagens verlief weitgehend parallel zum Auf- und Abbau von Industriearbeitsplätzen. Während in den 1960er Jahren in Hagen und der damals noch unabhängigen Stadt Hohenlimburg zusammen fast 240.000 Einwohner lebten, sank die Zahl auf 203.000 Einwohner im Jahr 2000 ab [DATEN LFS 2002]. Aufgrund der Reduktion der häuslichen Abwässer führte dieser starke Rückgang der Einwohnerzahlen zu weiteren Entlastungen der Fließgewässer.

Trotz des nachhaltigen Strukturwandels und den zu verzeichnenden Umsatzanteilen im tertiären Sektor ist die Hagener Wirtschaft weiterhin von industrieller Produktion und Fertigung geprägt. 48% aller Industrieumsätze werden weiterhin in den Bereichen Eisen und Stahl, Stahlverformung sowie in Gießereien und Kaltwalzwerken erwirtschaftet [WITTIG 1996].

### **Stahl- und eisenverarbeitende Industrie**

Die Daten zur Veranlagung der Genossen des neugegründeten Ruhrverbandes von 1913 zeigen, dass die Eisenindustrie quantitativ den größten Anteil an der Ruhrverschmutzung hatte, gefolgt von den Bergwerken [GILHAUS 1995]. Aufgrund der Dominanz dieses Industriezweiges in Hagen ist die Eisen- und Stahlindustrie wahrscheinlich einer der Hauptverursacher für die Kontamination des Harkortsees. Dies wird besonders durch den Vergleich der Umsatzzahlen der Eisen- und Stahlindustrie mit der Zinkbelastung, als repräsentatives Beispiel der Schwermetallbelastung der Sedimente des Kerns H7, verdeutlicht. Zink tritt in fast allen Produktionssparten der Eisen- und Stahlindustrie auf und kann als Tracerelement für diesen Industriezweig angesehen werden. Es ist daher gut geeignet Zusammenhänge zwischen der industriellen Produktion in Hagen und dem Sedimenteintrag aufzuzeigen.

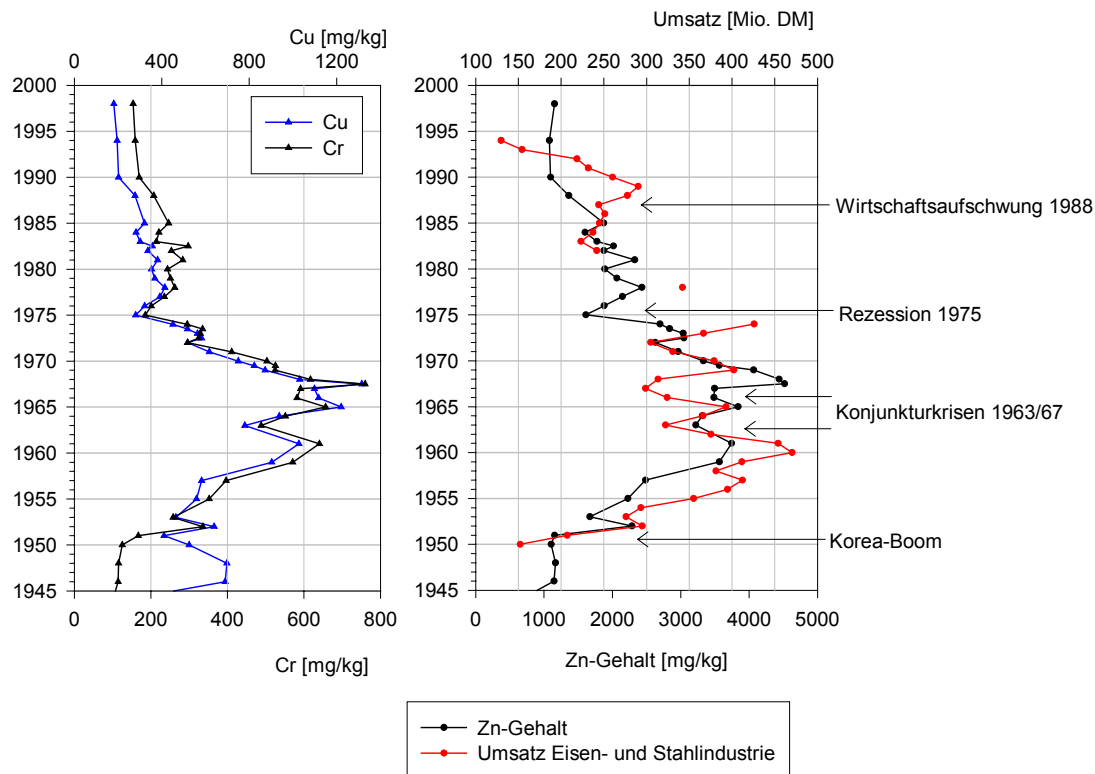


Abbildung 71: Zn-, Cu- und Cr-Gehalt des Kerns H7 im Vergleich zum preisbereinigten Umsatz (Stand 1950) der Eisen- und Stahlindustrie in Hagen [HILDENBRAND 1970, DATEN LFS 2002, BFS 1994]

In Abbildung 71 ist der sehr enge Zusammenhang zwischen den Produktionsprozessen der Eisen- und Stahlindustrie und den Zinkgehalten im Harkortsee erkennbar.

Die Periode nach dem Korea-Boom 1953 und auch die wirtschaftlichen Schwächephasen in den Jahren 1963 und 1967 sowie die Rezession von 1975 können anhand der Zinkeinträge eindeutig nachvollzogen werden. Im Jahr 1957/58 verringerte sich in der Bundesrepublik das wirtschaftliche Wachstum aufgrund des Arbeitskräftemangels [ABELSHAUSER 1983]. Diese Verringerung ist im Sediment ebenfalls durch Abnahme der Zuwachsrates des Zn-Eintrages erkennbar. Zu berücksichtigen ist dabei allerdings, dass die Altersbestimmung mit einem Fehler von ungefähr einem Jahr behaftet ist. Dies erklärt auch, warum der Anstieg des Zinkgehaltes in den Sedimenten des Jahres 1968 ca. ein Jahr vor der Zunahme der Umsatzzahlen erfolgt.

Der überwiegende Teil der untersuchten Schwermetalle und auch des P, S und Ca folgen in ihrem Konzentrationsverlauf dieser Abfolge von konjunkturellem Aufschwung und verringertem Wachstum, da die Wirtschaftsentwicklung, wie bereits beschrieben, stark monostrukturell und daher überwiegend von der Eisen- und Stahlindustrie geprägt ist. Beispielhaft wird dies in Abbildung 71 für Cr und Cu dargestellt. Auffällig ist, dass der Wirtschaftsaufschwung Ende der 1980er Jahre bei allen untersuchten Elementen zu keinen messbaren Konzentrationserhöhungen geführt hat, da wahrscheinlich aufgrund der bereits umgesetzten Umweltschutzmaßnahmen Produktionsraten und Schwermetallemissionen stark entkoppelt waren. Im Folgenden sollen die Veränderungen in den wichtigsten Industriesparten in der Region Hagen dargestellt werden. Da nur für die Roheisenproduktion gesicherte Zahlen vorliegen, wird im Weiteren auf Umsatzzahlen zurückgegriffen. Ein

Rückschluss von Umsatzzahlen auf die Produktionsentwicklung ist mit Unsicherheiten behaftet, da z.B. durch Lagerabbau oder die Preisentwicklung produktionsunabhängige Umsatzveränderungen erfolgen können. Zwischen 1950 und 1992 hat sich der Umsatz weit stärker erhöht, als die Produktion. Während der Umsatz um das 24fache gestiegen ist, versechsfachte sich die Produktion im gleichen Zeitraum [BFS 1994]. Dennoch erlaubt die Umsatzentwicklung eine „annähernde Abschätzung des Produktionseffektes“ [KÖLLMANN 1969]. Um eine Verzerrung durch die Preisentwicklung auszugleichen, wurden alle verfügbaren Umsatzzahlen auf Basis der Preisindices für Bergbau und verarbeitenden Gewerbe auf den Stand von 1950 umgerechnet. Dabei handelt es sich um mittlere Preise, die nicht immer vollständig die Rohstoffpreisentwicklung der jeweiligen Industriesparte wiedergeben können.

### **Hochofenwerke**

Das einzige Hagener Hochofenwerk, die Hasper Hütte der Klöckner AG, befand sich bis zur Stilllegung 1972 in Hagen-Haspe. Der Betrieb, der in der Nähe der Ennepe lag, wurde 1847 gegründet und verarbeitete zunächst nur Eisen und Stahl, bis 1905 mit dem ersten Hochofen zusätzlich Roheisen produziert wurde. Das Werk umfasste bis zu 5 Hochöfen, eine Erzsinteranlage sowie eine Kokerei zur Aufbereitung der Rohstoffe. Das Roheisen wurde im betriebseigenen Siemens-Martin-Stahlwerk sowie in Walzwerken und Drahtziehereien weiterverarbeitet. Mitte der 1950er Jahren waren bis zu 7000 Personen im Betrieb beschäftigt [BEUTEL & HOBEIN 1998]. Aufgrund der Montankrise und der billigeren Konkurrenz aus dem Ausland wurden ab Mitte der 1960er Jahre nach und nach Betriebsteile der Hütte stillgelegt und im Jahr 1967 das Siemens-Martin-Stahlwerk des Betriebes geschlossen. Nach einer konjunkturellen Erholung 1968/69 verringerte sich das Wirtschaftswachstum zu Beginn der 1970er Jahre wieder, sodass im Juli 1972 der letzte Hochofen stillgelegt wurde. Die starke kurzzeitige Belebung des Stahlmarktes im Jahr 1973/74 erfolgte erst nach der Schließung [BEUTEL & HOBEIN 1998].

Sowohl die Roheisenproduktion als auch die Emissionen der verschiedenen weiteren Betriebsteile der Hütte führten zu einer starken Belastung der Umweltmedien Wasser (Ennepe) und Luft [GILHAUS 1998].

Schwermetalle werden als Spurenbestandteile der Eisenerze dem Hochofenprozess zugeführt, verhalten sich aber im Produktionsprozess unterschiedlich. NRIAGU & PACYNA stellten fest, dass die Eisen- und Stahlindustrie weltweit die größte anthropogene Quelle für Cr darstellt (1983).

As, Sb, Cr, Co, Cu, Ni, Ag und Sn gehen fast vollständig in das Roheisen über, Pb und Zn reichern sich dagegen am Gestellboden an oder befinden sich im Gichtgas bzw. im Abwasser. Phosphor geht zu 90% ins Roheisen über [TAUBE 1998]. Im Abwasser sind daher überwiegend Mn und Fe, Pb, Zn und P zu finden. Insgesamt werden bei Betrieb eines Hochofens große Brauchwassermengen benötigt und als Abwässer abgegeben. Die Hasper Hütte besaß bei einer Produktion von 800.000t Roheisen im Jahr 1964 ein Abwasseraufkommen von mindestens 4,8 Mio. m<sup>3</sup>. Sollte die Hütte über keinen Brauchwasserkreislauf verfügt haben, betrug der Verbrauch wahrscheinlich sogar 19,2 Mio. m<sup>3</sup> [INSTITUT FRESSENIUS 1984]. Trotz geringerer Konzentrationen der Schwermetalle wie

z.B. Cu, Cr, Ni und Ag im Abwasser des Hüttenbetriebes ist aufgrund der sehr hohen Abwassermengen von einer großen Gesamtfracht dieser Metalle in der Kanalisation und der Ennepe auszugehen.

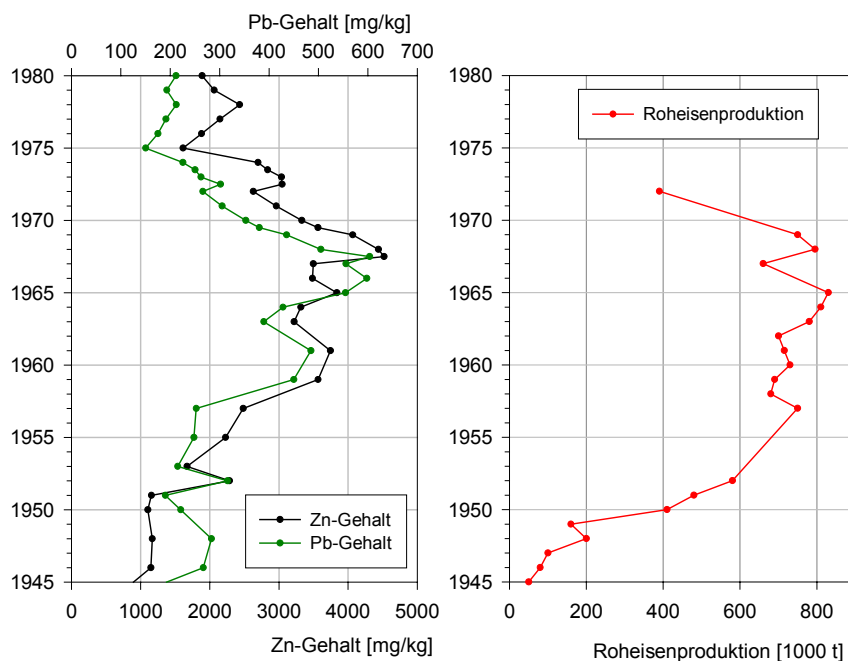


Abbildung 72: Zusammenhang zwischen Zn- und Pb-Gehalt im Sediment und Roheisenproduktion der Hasper Hütte [BEUTEL & HOBEIN 1998]

Ein Vergleich der Zn- und Pb-Gehalte im Kern H7 mit den Produktionsziffern für Roheisen der Hasper Hütte zeigt insbesondere für Zink einen engen Zusammenhang dieser beiden Parameter. Der starken Zunahme in der Roheisenproduktion entsprechend nimmt der Zn-Eintrag ins Sediment ebenfalls zu. Die Pb-Konzentrationen steigen bis 1957, im Gegensatz zur Produktion, zunächst nur gering an, verlaufen aber in den darauf folgenden Jahren bis 1965 ähnlich den Zn-Konzentrationen. Maximale Pb- und Zn-Konzentrationen werden gemeinsam mit maximalen Produktionszahlen 1968 erreicht. Im Ganzen gesehen ist davon auszugehen, dass die Roheisenproduktion die Pb-Konzentration im Sediment beeinflusst hat, dass darüber hinaus aber noch weitere Quellen existierten.

Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse (Tabelle 33) bestätigen dies und belegen einen engen Zusammenhang zwischen der Roheisenproduktion und den Gehalten an Cr, S, Fe, Zn, Ba, Ni und Ag. Die Roheisenproduktion in der Hasper Hütte ist außerdem ebenfalls an den Einträgen von Sn, Pb, Cd, Cu, P, Sb und Mn beteiligt, ist aber aufgrund der niedrigeren Koeffizienten nicht als Haupteintragsquelle anzusehen.

Tabelle 33: Korrelationsmatrix der Roheisenproduktion und der Schwermetallgehalte im Kern H7 für den Zeitraum zwischen 1944 und 1972 (n=15)

	Cr	S	Fe	Zn	Ba	Ni	Ag	Sn	Pb	Cd	Cu	P	Sb	Mn
Roheisenproduktion	0,88	0,87	0,86	0,83	0,82	0,81	0,79	0,72	0,67	0,69	0,58	0,58	0,53	0,50

### **Stahlerzeugung**

In Hagen existierten bis Mitte der 1970er Jahre 5 große Stahlwerke. Als erstes Stahlwerk wurde 1967/68 das Thomas-Stahlwerk der Hasper Hütte stillgelegt. Nach einem kurzen Aufschwung 1973/74 schlossen bis 1976 auch die anderen Erzeuger ihre Stahlherstellung in Hagen [JÄGER 1996].

Bei der Stahlproduktion werden durch das Frischen des Roheisens Kohlenstoff, Silizium, Phosphor und Schwefel durch Oxidation entfernt. Zum Verschlacken von  $P_2O_5$  und Kieselsäure wird Kalk zugesetzt. Im Abwasser treten daher größere Mengen an Schwefel- und Phosphorverbindungen sowie Eisen- und Manganoxide auf [RÜFER & ROSENWINKEL 1991]. Zusätzlich werden die nachfolgenden Metalle als Legierungsbestandteile dem Stahl beigemischt: Cr, Pb, Ba, Cu, Ni, Cd, Mo, Nb, V, W, Zn. Man kann davon ausgehen, dass auch dieser Elemente ins Abwasser bzw. in die Abluft freigesetzt werden.

Die Stäube und Waschwässer eines Thomas-Stahlwerk bestehen zu großen Teilen aus  $CaO$  und  $P_2O_5$  [GILHAUS 1998].

In den Jahren 1968/69 wurden große Mengen Phosphor, Schwefel Calcium, Mangan und Eisen (letzteres hier nicht dargestellt) in den Harkortsee eingetragen (s. Abbildung 73). Dies korrespondiert mit dem wirtschaftlichen Aufschwung der Rohstahl- und Roheisenproduktion zum Ende der 1960er Jahre. Die nochmals sehr hohen Einträge 1973/74, die in ähnlicher Größenordnung erfolgten, können hingegen eindeutig der stahlerzeugenden Industrie zugerechnet werden, da zu diesem Zeitpunkt die Hasper Hütte bereits stillgelegt war.

Auch die Schwermetallgehalte erreichen 1968, bei gleichzeitiger Existenz der stahl- und der roheisenproduzierenden Industrie, maximale Werte, sinken danach stark ab und steigen 1973/74 nochmals leicht an. Dieses zweite Maximum, dessen Ursache eindeutig der stahlerzeugenden Industrie zugeordnet werden kann (s.o.), ist im Eintragsverlauf der Schwermetalle jedoch deutlich geringer ausgeprägt als bei den o.g. Elementen, sodass die Stahlindustrie folglich nur als Hauptemittent der Elemente P, S, Ca, Mn und Fe und nicht der Schwermetalle angesehen werden kann. Zu welchen Anteilen die Schwermetalle aus der Roheisen- bzw. Stahlerzeugung emittiert wurden kann jedoch nicht näher quantifiziert werden.

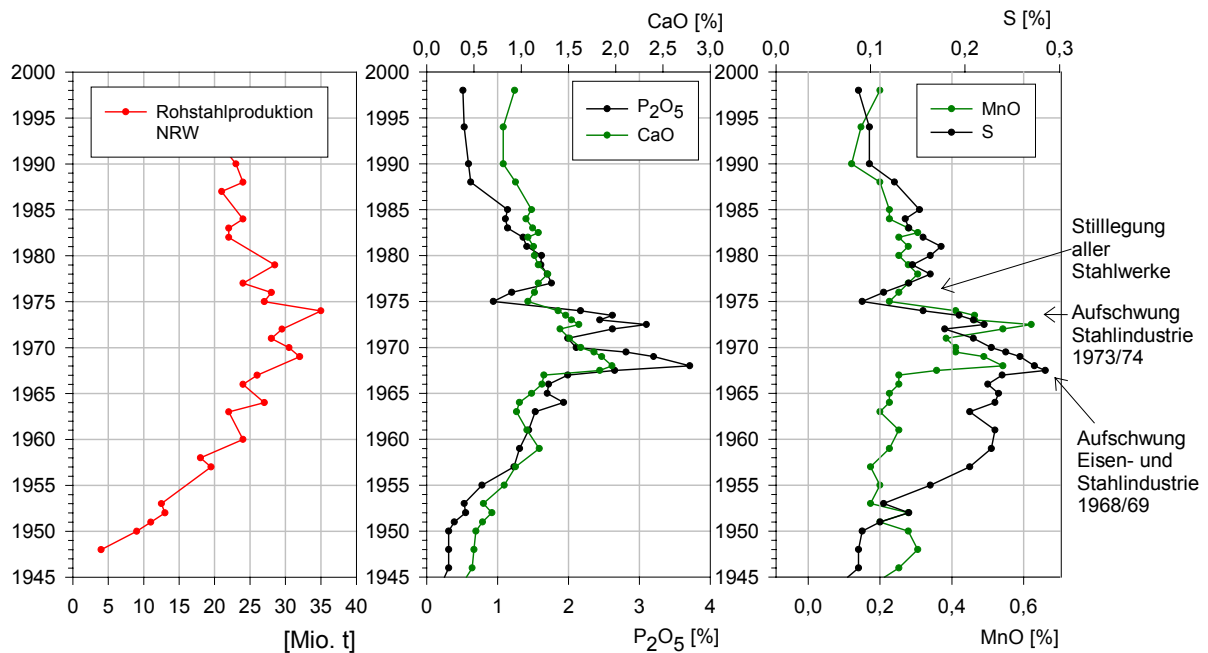


Abbildung 73: Ca-, P-, Mn- und S-Gehalt im Kern H7 im Vergleich mit Stahlproduktionsziffern für NRW [KVR 1994]

### Gießereien

Zu Beginn der 1960er Jahre bestanden in Hagen ca. 20 Gießereibetriebe. Der größte Betrieb war die Gießerei Wittmann mit ca. 3000 Beschäftigten in Hagen-Haspe. Der Betrieb wurde 1973 geschlossen.

Beim Prozess des Schmelzens und Gießens werden große Mengen Staub aus den Kupolöfen freigesetzt [MAS 1969]. Die Abwässer entstehen im Wesentlichen durch Abgaswäschen. Die Belastungen der Abwässer entsprechen im Großen und Ganzen denen der Stahlerzeugung und enthalten u.a. Metalloxide aus dem Roheisen, dem Stahl sowie aus deren zugeschlagenen Legierungselementen und den Gießformen [RÜFFER & ROSENWINKEL 1991]. Der Vergleich der Zn-, Cu- und Sn-Gehalte im Sediment des Harkortsees mit den Gießereiumsätzen macht deutlich, dass auch dieser Industriezweig an Emissionen in den See beteiligt ist ( $r$  zwischen 0,87 und 0,75). Ein enger Zusammenhang der Umsatzzahlen besteht ebenfalls mit den Gehalten an Cr, Ni und S ( $r > 0,75$ ). Das Maximum der Umsatzzahlen und auch der dargestellten Schwermetalleinträge wird zu Zeiten der Hochkonjunktur 1968 erreicht. Mit Beginn der 1970er Jahre gehen die Umsätze und damit auch die Schwermetalleinträge stark zurück. Die Ursache hierfür liegt in der stark rückläufigen Anzahl der Gießereibetriebe. Seit 1994 existieren nur noch drei Betriebe in Hagen [DATEN LFS 2002].

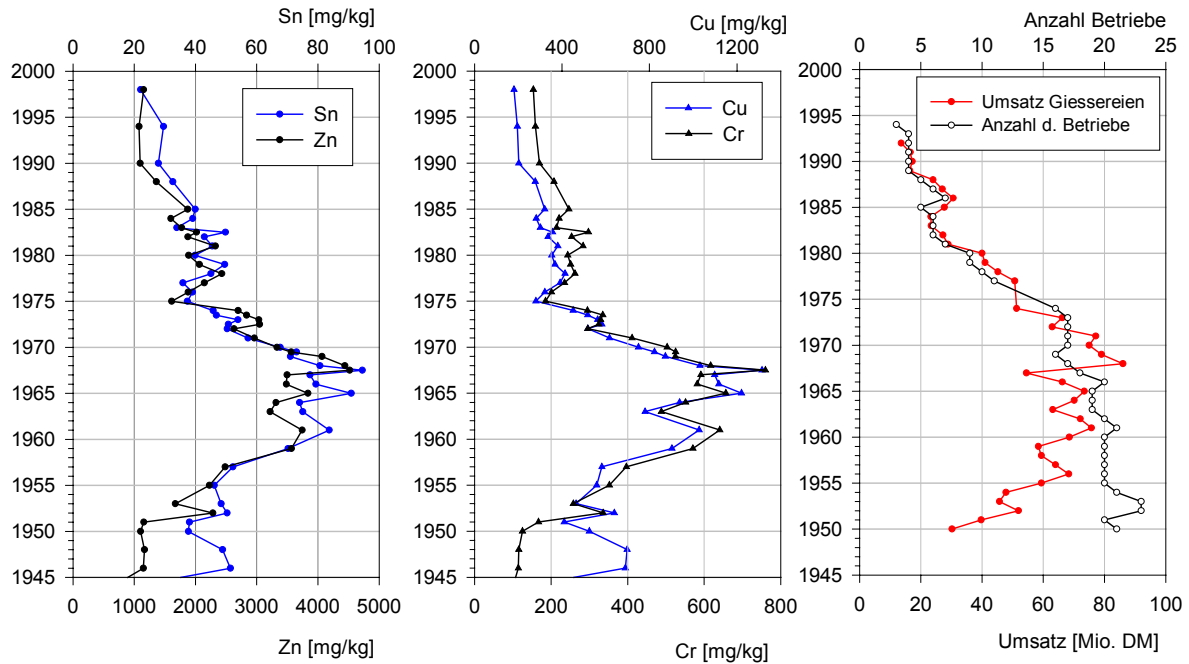


Abbildung 74: Zn-, Cu-, Sn- und Cr-Eintrag in den Harkortsee und Umsatzzahlen der Gießereibetriebe in Hagen (seit 1966 mit Hohenlimburg) [DATEN LFS 2002]

### Kaltwalzwerke und Stahlverformung, Galvanik

In Hagen lag der Schwerpunkt der Kaltwalzproduktion mit 96 Betrieben überwiegend im Bereich der Lenne (Hohenlimburg). Im Einzugsgebiet von Ennepe und Volme existierten zum gleichen Zeitpunkt 9 Betriebe [DATEN LFS 2002].

Große Galvanisierbetriebe befinden sich heute noch an der Lenne, sowie im Einzugsbereich der Ennepe (Hasper Bach) und der Volme (Selbecker Bach) [LUA 2000].

Beim Galvanisiervorgang fallen neben sauren und stark alkalischen, cyanidhaltigen auch schwermetallhaltige Abwässer an. Verwendung finden Cr, Cu, Zn, Sn, Cd, Ag, Ni und Pb [INSTITUT FRESENIUS 1984].

Über Kaltwalzwerke und Galvanikbetriebe im Einzugsgebiet des Harkortsees konnten keine Produktions- bzw. Umsatzzahlen erhalten werden.

### Elektrotechnische Industrie

In Hagen existieren mehrere elektrotechnische Betriebe, von denen die VARTA Batterien AG bis zu ihrer Schließung im Jahr 1998 der größte und bedeutendste war. In unmittelbarer Nähe der VARTA existierte noch eine zweite Batteriefabrik (Königswarter & Ebell), die als Zulieferer für die VARTA fungierte.

#### Firma VARTA

Die Firma VARTA wurde 1887 als Accumulatorenfabrik Tudorschen Systems Büsche & Müller gegründet. Seit 1962 heißt die Firma VARTA AG [STREMMEL 1998].

In Hagen wurden neben Ni-Cd-Akkus hauptsächlich Pb-Industriebatterien hergestellt. Dieser Fertigungsbereich wurde 1994 verkauft und firmiert seitdem als VHB Industriebatterien GmbH. Das VARTA Werk wurde 1989 vergrößert, die Ni-Cd-Produktion wurde jedoch im Jahr 1998 geschlossen.

Im Werk Hagen wurden bereits 1950 die ersten gasdichten Ni-Cd-Akkumulatoren produziert [VARTA 1988]. Für die Produktion der Ni-Cd-Akkus werden als Rohstoffe Ni, Cd, Kalilauge, aber auch Cer, Praesodym und Cobalt verwendet.

Bei der Herstellung von Bleiakkumulatoren werden Pb, PbO und Schwefelsäure eingesetzt. Insgesamt fallen stark saure (Blei-Akkuproduktion) und basische (Ni-Cd-Akkuproduktion) Abwässer an, die nach einer Vorreinigung bis 1981 direkt in die Ennepe geleitet wurden. Mit In-Kraft-Treten des Abwasserabgabengesetzes 1981 leitete die Firma die vorgeklärten Abwässer indirekt in die Kanalisation der Stadt ein. Es handelte sich dabei um 60 m<sup>3</sup>/h, von denen 35 m<sup>3</sup>/h aus dem Pb-Produktionsbereich und der Rest aus dem Ni-Cd-Bereich stammten. Nach der Erweiterung 1989 durfte der Betrieb insgesamt 262,5kg Pb und 93,7kg Cd pro Jahr einleiten [STADT HAGEN 1990]. Das Abwasservolumen betrug 1,01 Mio. m<sup>3</sup>, was 7% der Gesamtabwassermenge der Stadt Hagen bzw. 39% aller Industrieabwässer ausmachte [STADT HAGEN 1989, DECKEN 1992]. Vor der Erweiterung 1989 lag der Anteil bei 3% der Abwassermenge bzw. bei 17% aller Industrieabwässer. Nach Angaben des Ruhrverbandes war der Klärschlamm der Kläranlage Vorhalle Ende der 1980er Jahre mit 50 bis 70 ppm Cd belastet. Von der VARTA stammten 5-6 ppm [DECKEN 1992].

Ein Vergleich der Cd-, Ni- und Pb-Gehalte aus dem Kern H7 mit den preisbereinigten Umsatzzahlen der elektrotechnischen Industrie, die überwiegend von der VARTA Batterie AG bestimmt werden, zeigt bis 1975 eine gute Übereinstimmung. Dabei spiegeln die Ni- und Cd-Gehalte die Umsatzkurven besser wider ( $r=0,89$ , bzw.  $0,88$ ) als die Pb-Gehalte ( $r=0,75$ ), sodass für Pb neben der VARTA noch andere Emittenten existieren müssen (s. Abbildung 75). Hierzu gehört wie bereits festgestellt wurde die Hasper Hütte.

Die Umsatzsteigerungen ab 1985 führten zu keiner weiteren Erhöhung der Schwermetalleinträge in den Harkortsee. Die Rückgänge der Einträge der drei betrachteten Schwermetalle ab 1981 sind deutlich zu erkennen. In diesem Jahr musste zum ersten Mal eine Abwasserabgabe für Direkteinleiter entrichtet werden. Die VARTA leitete ihre vorgeklärten Abwässer seitdem indirekt in die Kanalisation ein.



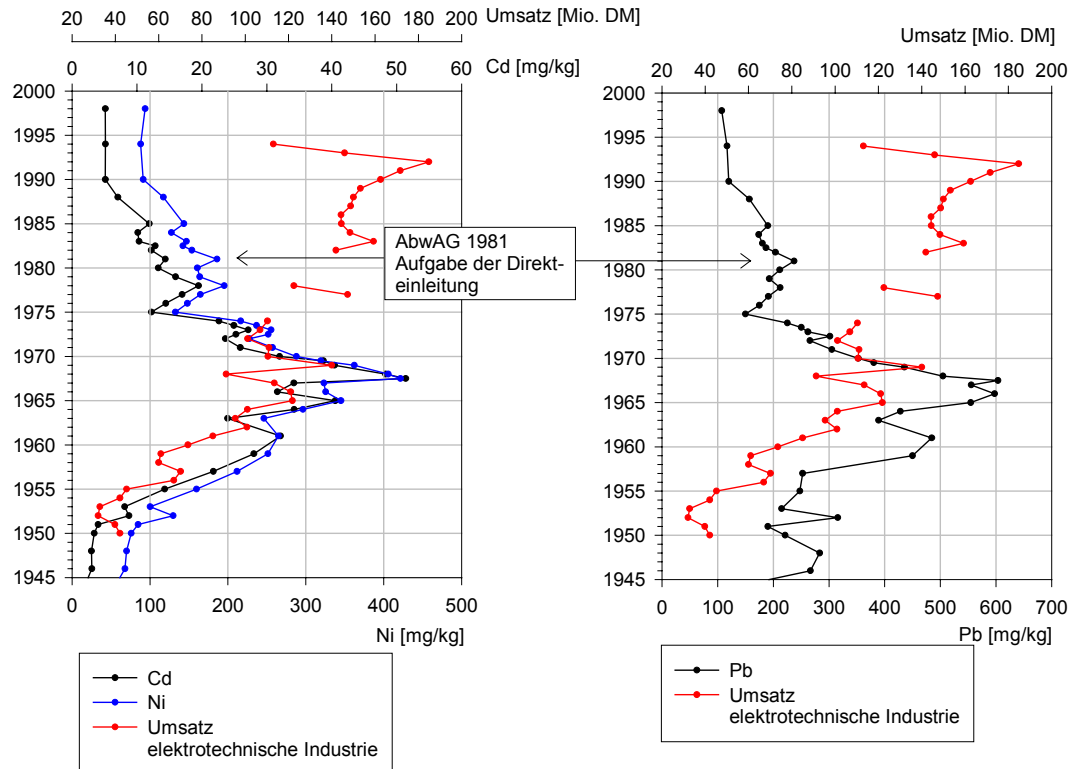


Abbildung 75: Vergleich der Cd-, Ni- und Pb-Gehalte mit den preisbereinigten Umsatzzahlen (Stand 1950) der elektrotechnischen Industrie [HILDENBRAND 1970, DATEN LfS 2002, BfS 1994]

Über einen Zeitraum von mehr als 50 Jahren ist die Korrelation zwischen Cd und Ni im Sediment des Harkortsees mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2=0,98$  außerordentlich eng, sodass unter Berücksichtigung oben dargestellter Zusammenhänge als gemeinsame Ursache dieser hochsignifikanten Übereinstimmung die Abwässer aus der Ni-Cd-Batteriefabrik der VARTA angenommen werden können. Die nachfolgende Darstellung zeigt nochmals auf, wie die Konzentrationen der beiden Schwermetalle gleichsinnig in den 1960er Jahren zunächst ansteigen und in den nachfolgenden Jahren wieder zurückgehen.

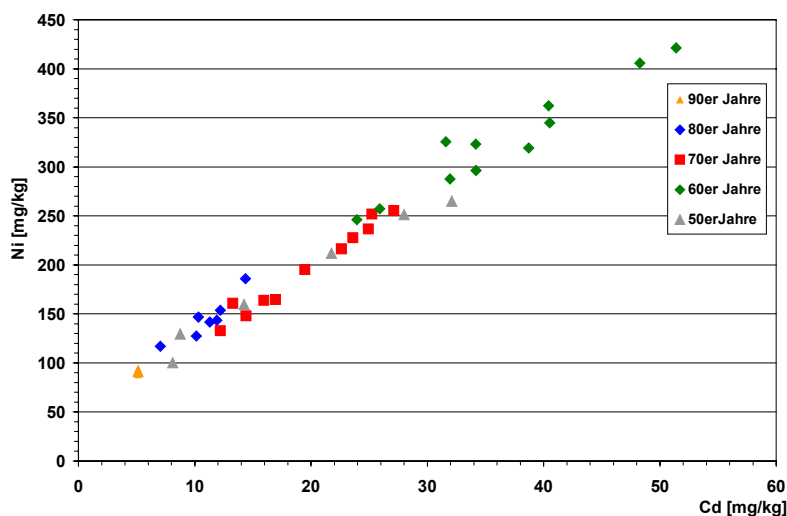


Abbildung 76: Verteilung der Cd- und Ni-Gehalte im Kern H7 in den untersuchten Dekaden

### 5.3.3.2 Energieerzeugung – Kleinfeuerungsanlagen und Hausbrand

Zur Primärenergieerzeugung wurde in den 1950er Jahren überwiegend heimische Steinkohle eingesetzt, deren Anteil an den Energieträgern 1950 bei 72,8% lag [BFS 1994]. Durch industrielle Produktion, Großfeuerungsanlagen und Kleinfeuerungsanlagen privater Haushalte, wurden große Mengen Flugasche als Staub emittiert. Bei der Kohleverbrennung bleiben bis zu 30% der eingesetzten Kohlemenge als Kohlenflugasche zurück [CULLEN & REIMER 1989]. In der Asche reichern sich die in der Kohle enthaltenen Spurenelemente an. Es handelt sich dabei um hohe Konzentrationen von Pb und Zn sowie die leicht flüchtigen Elemente As, Sb und Cd, die an den Aschepartikeln kondensieren [ALLOWAY et al. 1999, PLEßOW 2000, MAIER et al. 1992].

Parallel zum Wachstum der westdeutschen Wirtschaft stieg der Steinkohlenverbrauch stark an. Mit dem Maximum des Steinkohleeinsatzes zu Beginn der 1960er Jahre korreliert der Anstieg des Eintrags von Kohlenstoff (TOC), As, Sb und Schwefel in den Harkortsee. Schwefel wird allerdings zusätzlich durch die bereits betrachteten industriellen Prozesse der Eisen- und Stahlindustrie sowie bei der Batterieherstellung, hier in Form von Sulfat, freigesetzt. Hierdurch erklären sich die maximalen Schwefeleinträge in den folgenden Jahren. Gleiches gilt auch für Sb, aber auch die hier nicht nochmals dargestellten Elemente Zn und Pb. Man kann davon ausgehen, dass ein Teil der Sedimentbelastungen mit Zn, Pb, Sb und S der Steinkohleverbrennung entstammen. Die genauen Mengen sind allerdings nicht quantifizierbar. Die Arsenkonzentrationen korrelieren hingegen besonders eng mit den statistischen Daten zum Steinkohlenverbrauch ( $r=0,84$ ) und mit Erhebungen von REGIER (2002) zum Verlauf der durch Steinkohlenverbrennung emittierten PAK. Die Verbrennung von Steinkohle stellt somit für die As-Emissionen in den Harkortsee die Hauptquelle dar. Mit zunehmendem Rohöl- und Heizöleinsatz sowie der später aufkommenden vermehrten Erdgasnutzung ging die Nutzung und damit auch der Absatz der Steinkohle stark zurück, was zu einer Entlastung der Luftsituation im Ruhrgebiet führte [MURL 1989].

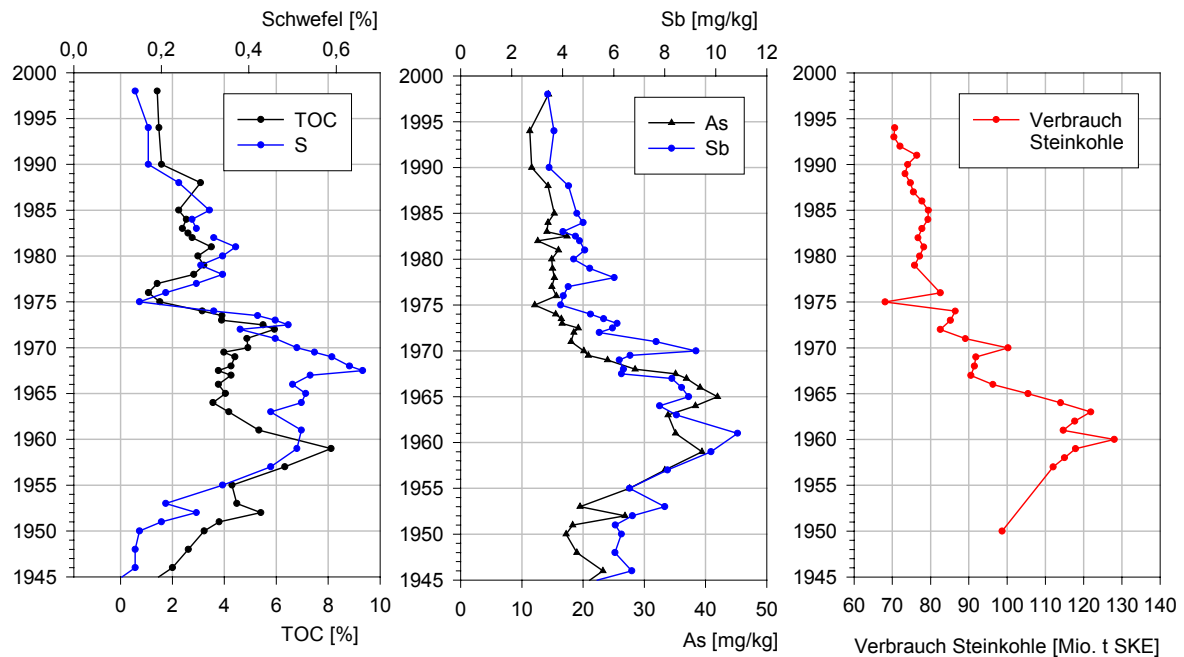


Abbildung 77: Eintrag von S, TOC, As und Sb und deren Zusammenhang mit dem Verbrauch von Steinkohle [BFS 1994; ABELSHAUSER 1984]

### 5.3.3.3 Verkehr

Pb wird durch den Straßenverkehr über den Luftweg sowie durch Oberflächenabfluss von Straßen ins Gewässer eingebracht. In unmittelbarer Nähe zum Harkortsee verläuft am Nordufer die B234 zwischen Wetter und Herdecke. Einträge durch den Verkehr der nahe gelegenen Großstadt Hagen und aus Herdecke sind ebenfalls zu erwarten. Ein Vergleich des Pb-Gehaltes im Sediment und der verkehrsverursachten Pb-Emissionen zeigt zunächst einen ähnlichen Verlauf beider Kurven (s. Abbildung 78). Nach 1968 sinkt die Pb-Konzentration im Sediment allerdings stark ab, während aufgrund der Zunahme des PKW-Verkehrs die Emissionen bis zur Verringerung des Benzinbleigehaltes im Jahr 1971 weiter ansteigen. Der Anteil der Pb-Emissionen durch die Eisen- und Stahl- sowie die elektrotechnische Industrie ist demnach deutlich größer als jener des Verkehrs. Nach der Rezession 1975/76 und dem Ende der stahlproduzierenden Industrie in Hagen steigt die Pb-Konzentration im Sediment bis 1981 wieder an. Die Zuwachsrate dieses Pb-Eintrages ist durch verkehrsbedingte Pb-Emissionen allein nicht erklärbar. Auch für die Reduktion der Pb-Konzentrationen im Sediment ab 1981 findet sich beim Straßenverkehr kein Korrelat. Es ist davon auszugehen, dass diese Verringerung auf die Beendigung der Abwasser-Direkteinleitung durch die VARTA AG zurückzuführen ist. Der leichte Anstieg der Pb-Einträge ins Sediment 1984/85 sowie deren Rückgang nach 1985 kann hingegen wahrscheinlich auf den zunehmenden Kfz-Verkehr bzw. die verstärkte Verwendung bleifreien Benzins zurückgeführt werden.

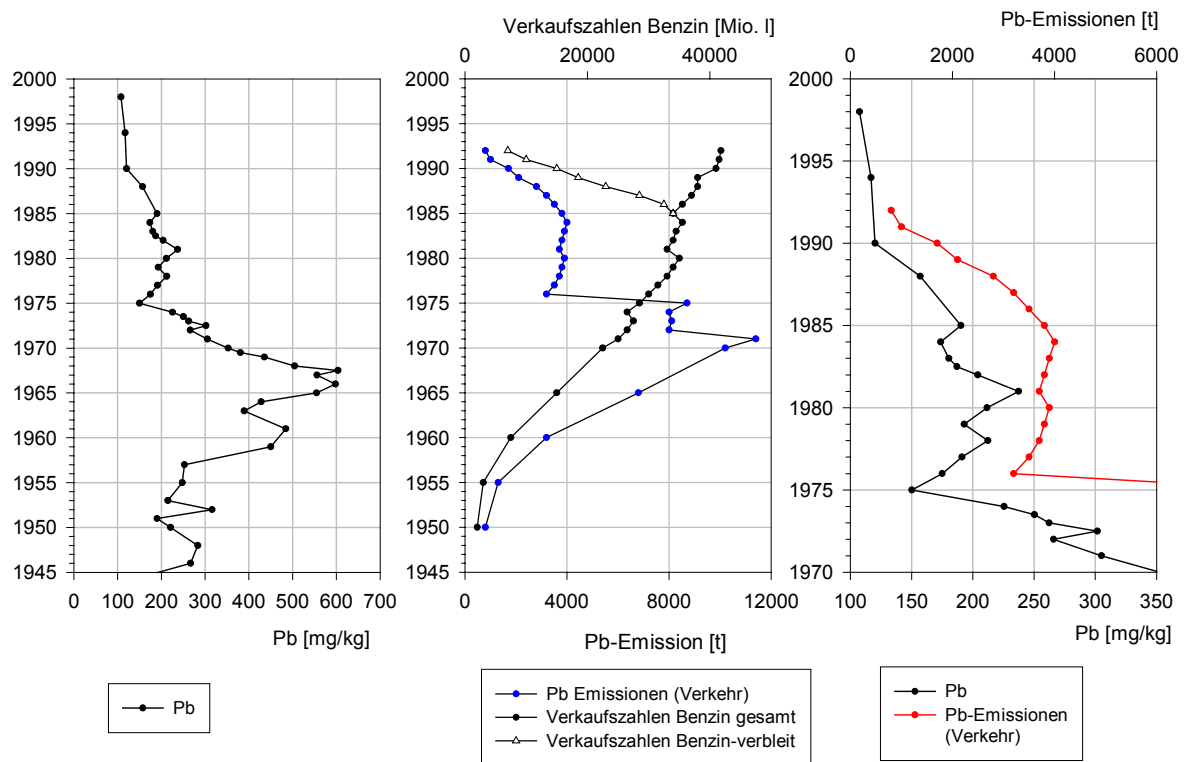


Abbildung 78: Vergleich des Pb-Gehaltes im Kern H7 und der Pb-Verkehrsemissionen zwischen 1945 und 1999

Insgesamt lässt sich festhalten: Die Anteile des Verkehrs an den Bleieinträgen ins Sediment des Harkortsees sind bis Mitte der 1970er Jahre als gering einzustufen. Mit zunehmender Reduktion industrieller Emissionen und gleichzeitig wachsendem Verkehr nach 1981 steigt dessen Anteil jedoch stark an.

#### 5.3.3.4 Abwassereinleitungen durch Kläranlagen

Im näheren Einzugsbereich des Harkortsees liegen vier Kläranlagen. Es handelt sich dabei um die KA Hagen-Fley und Hagen-Bathey an der Lenne, die ehemalige KA Hagen-Dahl an der Volme sowie die direkt am Harkortsee gelegene KA Vorhalle. Aufgrund der Größe und der Lage wird im Weiteren nur auf die Anlage in Vorhalle näher eingegangen.

Die Kläranlage Vorhalle wurde 1910 gebaut und wird seit 1913 vom Ruhrverband betrieben. Die Anlage reinigt ca. 70% des Abwasseraufkommens der Stadt Hagen sowie die gesamten Abwässer der Stadt Herdecke. Es handelt sich dabei sowohl um kommunale als auch um industrielle Abwässer. 1952 wurde die Anlage mit einer Tropfkörperanlage und 1980 mit einer Belebungsanlage ausgerüstet. Eine chemische Reinigungsstufe zur Phosphatfällung mit  $\text{FeCl}_2$  wurde aufgrund der Gesetzesverschärfung für Direkteinleiter durch die Novellierung des WHG 1976 1981/82 in Betrieb genommen.

Über die Kläranlage wurden große Mengen Phosphor und auch Schwermetalle eingeleitet. Anhand des Kurvenverlaufs des Phosphorgehaltes im Sediment des Harkortsees können die

Veränderungen durch den Strukturwandel und durch das Greifen einer verschärften Umweltgesetzgebung nachvollzogen werden.

Die höchsten Phosphoreinträge stammten aus der Eisen- und Stahlindustrie, wie der Vergleich mit den Jahren der höchsten Stahl- und Roheisenproduktion zeigt. In der Zeit der anschließenden Stahlkrise, in deren Folge es zur Schließung aller stahlerzeugenden Betriebe kam, sanken die Einträge stark ab und stiegen durch den P-Eintrag aus Wasch- und Reinigungsmitteln (WRM) sowie Düngemitteln wieder an. Mit der Umsetzung der Abwasserrichtlinie, die zum Einbau einer chemischen Reinigungsstufe in die KA Vorhalle führte, und auch durch die Phosphatmöchstmengenverordnung wurde der Phosphoreintrag 1981/82 reduziert. Weitere legislativ eingeleitete Reduktionsschritte folgten 1984 bzw. 1986. Gleichzeitig nahmen ab 1982 die Phosphoreinträge durch Düngemittel ab [NEIS 2001].

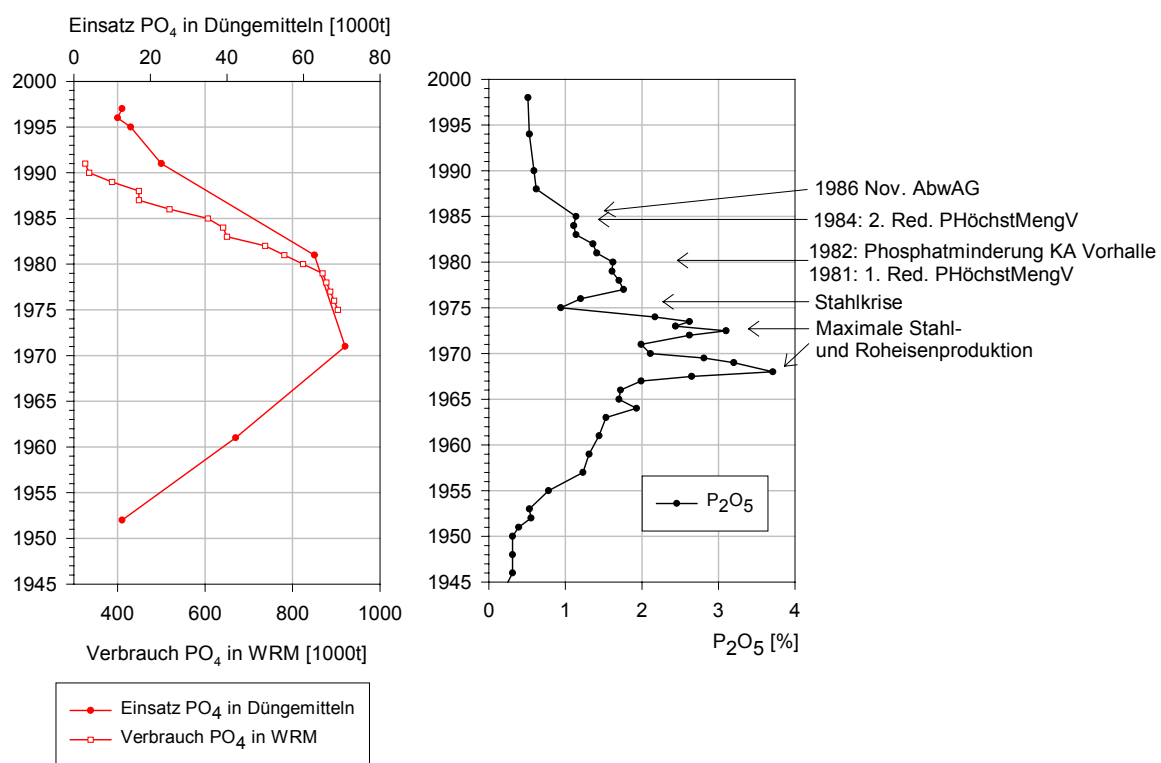


Abbildung 79: Verlauf des Phosphoreinsatzes in Dünge- und Reinigungsmitteln in Deutschland (alte Länder) (links) und Veränderungen des Phosphorgehaltes im Sediment des Harkortsees (rechts) in Abhängigkeit von wirtschaftlichen und legislativen Faktoren [NEIS 2001]

Die den Kläranlagen zugeleiteten kommunalen und industriellen Abwässer konnten nur zum Teil von ihrer Schwermetallfracht befreit werden. Durchschnittlich wurden durch Kläranlagen 50% des Cd, Cu und Zn, 80% des Pb, 60% des Cr, und 40% des Ni aus dem Abwasser zurückgehalten [KLOPP 1999]. Der restliche im Abwasser verbliebene Anteil wurde im Falle der KA Vorhalle direkt in den Harkortsee eingeleitet.

Die Klärschlamm-mengen im Einzugsbereich der KA Vorhalle nahmen in den 1980er Jahren zunächst aufgrund der Einführung der Abwasserabgabe 1981 und den daraufhin verstärkten Indirekteinleitungen in die Kanalisation stark zu. Dennoch sanken bis 1990 die Schwermetallfrachten in der Kanalisation stark ab, sodass sich die Einleitungen der KA

Vorhalle daher im gleichen Zeitraum signifikant für Zn (um 83%), Cd (um 73%), Pb (um 60%), Ni (um 50%), Cr (um 25%) und für Cu (um 21%) reduzierten [STADT HAGEN 1991b].

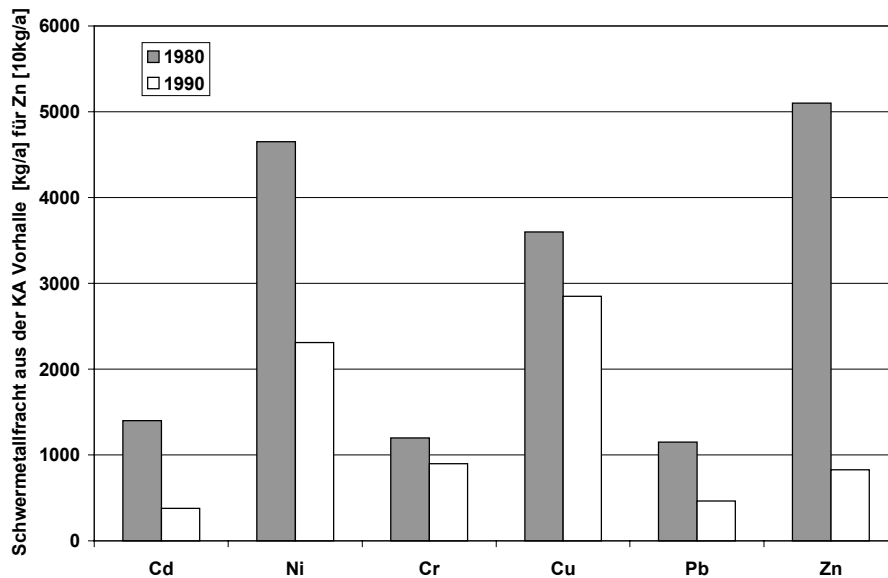


Abbildung 80: Entwicklung der Schwermetalleinleitungen der KA Vorhalle in den Harkortsee [kg/a; für Zn 10kg/a]

Die beobachtete Verringerung der Schwermetallfrachten war dabei nicht auf Betriebsschließungen zurückzuführen, sondern eine direkte Folge der verbesserten Abwasservorreinigung oder der Einführung emissionsärmerer Betriebstechniken in den einleitenden Betrieben [STADT HAGEN 1991b]. Ursache für die Durchführung dieser Maßnahmen war zum einen die Novellierung der WHG 1986, die Mindeststandards für Indirekteinleiter fest schrieb sowie die steigende Abwasserabgabe in den 1980er Jahren, die einen wirtschaftlichen Anreiz für die Durchführung von Umweltschutzmaßnahmen lieferte.

### 5.3.3.5 Geogener Eintrag

Die besonders hohen Anreicherungsfaktoren im Vergleich zu den regionalen Hintergrundwerten der meisten der untersuchten Schwermetalle deuten auf einen sehr hohen anthropogenen Eintrag hin. Dies wird ebenfalls durch die Veränderungen der Schwermetallbindungsformen zu leichter mobilisierbaren Verbindungen verdeutlicht.

Der aus den Anreicherungsfaktoren abgeleitete prozentuale geogene Anteil liegt für Pb, Tl, Zn, Sn, P, Cu und Cd unter 10%. Bei Ag, As, Cr, Ni und Sb erreicht er Werte zwischen 10 und 40%. Lediglich für Ba, V, Fe und Mn überwiegt der Eintrag geogener Herkunft.

### 5.3.3.6 Sedimentuntersuchungen an Volme und Ennepe

Mit Hilfe von Sedimentuntersuchungen der Ennepe und Volme durch das Landesumweltamt von 1986-2000 können die Emissionsquellen verschiedener Schwermetalle noch weiter eingegrenzt werden

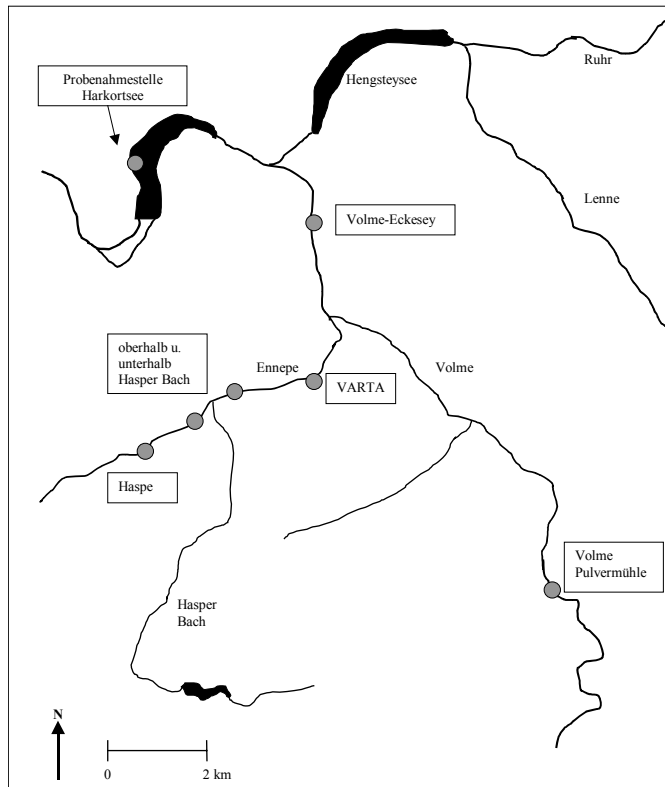


Abbildung 81: Probenahmestellen der Sedimentuntersuchungen des LUA

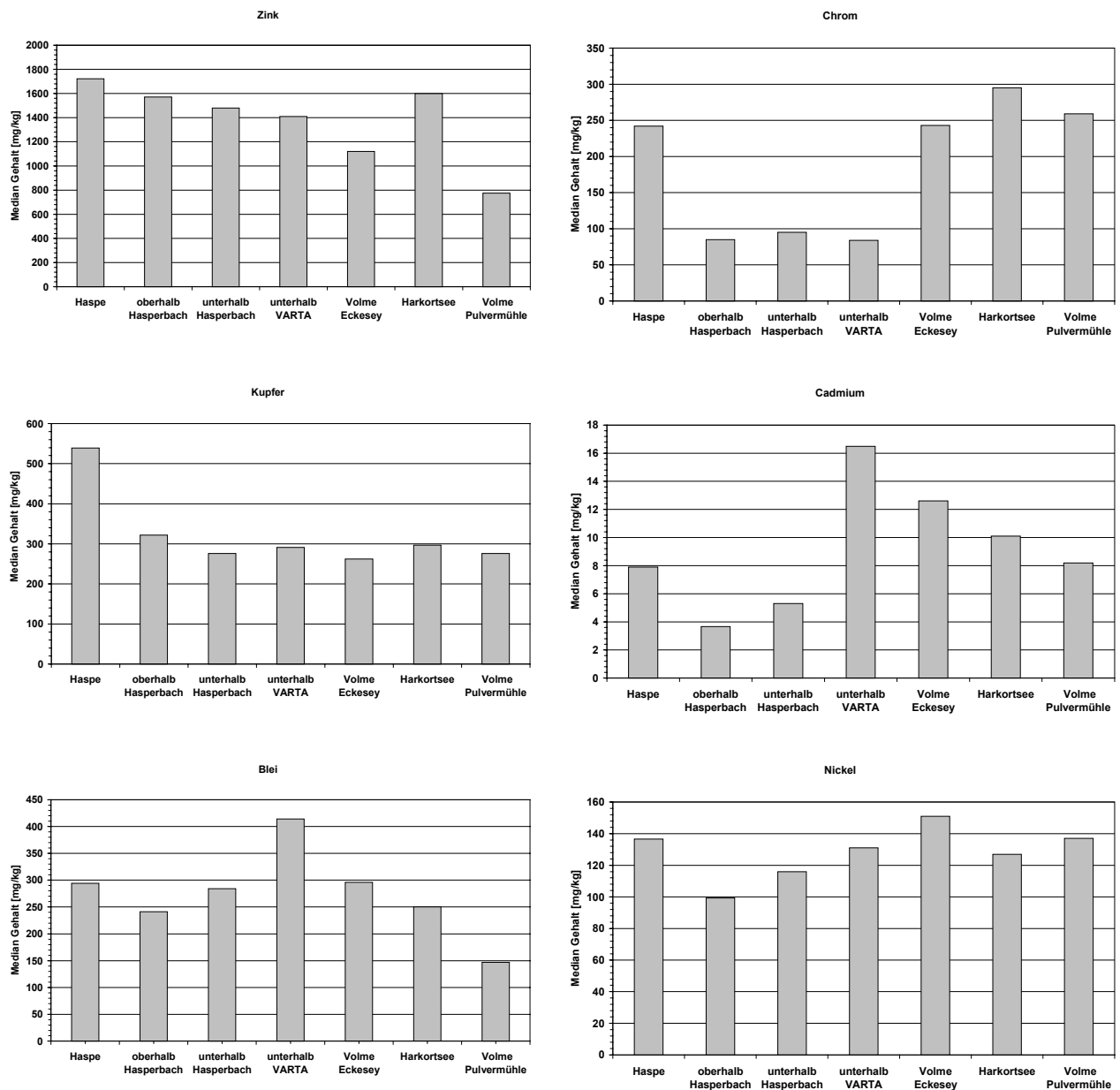


Abbildung 82: Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen von Volme und Ennepe [DATEN LUA 2002]

Am Pegel Haspe war die Belastung der Ennepesedimente mit Zn, Cu, Cr, Ni und Pb besonders hoch. Als Ursache hierfür sind die Einträge aus der Hasper Hütte, möglicherweise aber auch die Einleitungen durch den ebenfalls in Haspe gelegenen größten Gießereibetrieb Hagens, die Wittmann AG, zu nennen.

Im weiteren Verlauf der Ennepe konnten dann unterhalb der Firma VARTA die höchsten Cd- und Pb-Gehalte aller berücksichtigten Messstellen entlang Ennepe und Volme festgestellt werden. Auch die Ni-Belastung erreichte hier mit den höchsten Werten aller Probennahmestellen der Ennepe ein hohes Ausmaß. Wie bereits der Vergleich der Schwermetallgesamtgehalte in den Sedimenten des Harkortsees mit den Wirtschaftsdaten der elektrotechnischen Industrie vermuten ließ, zeigt sich folglich auch hier, dass der



überwiegende Anteil der Cd- sowie ein großer Teil der Pb- und Ni-Einträge in den Harkortsee auf die jahrzehntelangen Einleitungen durch die Batteriefabrik zurückzuführen sind.

Die Sedimente der Volme waren vor ihrer Vereinigung mit der Ennepe (Messstelle „Pulvermühle“) hoch mit Cr-, Cu- und Ni angereichert. Die durchschnittlichen Gehalte entsprechen in ihren Größenordnungen denen der Sedimente im Harkortsee und entstammen wahrscheinlich den Galvanikbetrieben aus Hagen-Dahl und Hagen-Eilpe oder den Werken der metallverarbeitenden Industrie im oberen Volmetal.

#### **5.3.4 Schwermetalleinträge über den Luftpfad**

Über den Luftpfad können Schadstoffe aus den umliegenden Industriebetrieben der Städte Witten, Wetter, Dortmund, Herdecke und Hagen gelangen. Dies erfolgt als nasse oder trockene Deposition schwermetallhaltiger Stäube. Auch der Straßenverkehr der näheren (Stadtverkehr von Wetter und entlang der B234 direkt am Nordufer des Sees) und weiteren (Ferntransport aus dem Ruhrgebiet) Umgebung trägt zur Verunreinigung des Sees über den Luftweg bei.

Die Berichte zur Reinhaltung der Luft belegen darüber hinaus eine hohe Staubbelastung der Städte Hagen und Wetter in den 1960er Jahren [MAS 1969, MAGS , MURL 1989]. Hagen wurde hinsichtlich der Immissionssituation 1969 als „sehr stark belastetes Gebiet“ eingeordnet [PESCH 1972]. Aufgrund der Nähe zu beiden Städten ist auch für den Harkortsee von einer hohen Belastung der Luft auszugehen. Messungen der Staubbelastung für den Bereich des Sees liegen aus dieser Zeit nicht vor.

Durch Hochofenprozesse, Sinterungsverfahren sowie die Stahlerzeugung und die Verwendung von Kupolöfen in den Gießereien wurden Pb und Zn in großen Mengen in die Luft freigesetzt [SCHADE 1977]. Im Jahr 1965 existierten in Hagen fünf Hochofen- und Stahlwerke sowie 19 Gießereien. Seit 1960 ist ein starker Rückgang der Staubemissionen in Nordrhein-Westfalen festzustellen. Zwischen 1965 und 1975 gingen die Gesamtstaubemissionswerte im Eisen- und Stahlbereich um 74% zurück (s. Abbildung 83) [SCHADE 1977]. Den höchsten Anteil daran hatte die Roheisenproduktion mit 78% (1965), gefolgt von der Stahlindustrie (16,6%) und den Gießereien (ca. 6%). Der überwiegende Teil der Pb-Emissionen der Eisen- und Stahlindustrie erfolgte durch die Roheisenproduktion (ca. 80%), während die Stahlindustrie überwiegend Zn emittierte (ca. 70%) [SCHADE 1977].

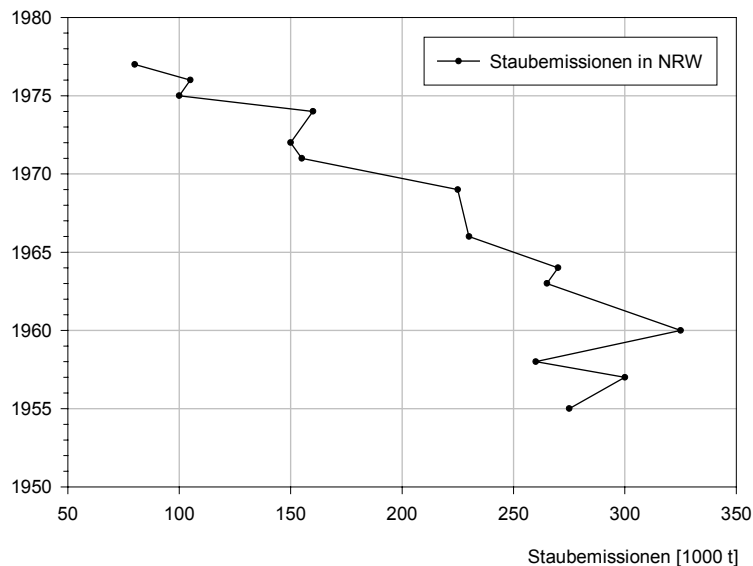


Abbildung 83: Rückgang der Staubemissionen in NRW [EICKELPASCH et al. 1980]

Die Staub-, Pb- und Zn-Emissionen des Hochofen- und Stahlwerkes „Hasper Hütte“ können für 1965 über die Verwendung mittlerer spezifischer Emissionsfaktoren für den Bereich der Stahl- und Roheisenerzeugung abgeschätzt werden. Die Faktoren beruhen dabei auf Ergebnissen der Erhebungen des Emissionskatasters für das Belastungsgebiet Ruhrgebiet West, die den Produktionsanteil der einzelnen mit unterschiedlichen Entstaubungsanlagen versehenen Hochofen und anderen Betriebsteilen berücksichtigen [SCHADE 1977]. Im Fall des Hagener Hochofenwerkes muss bei Anwendung dieses Berechnungsverfahrens eher von einer Unterschätzung der tatsächlichen Staubbelastung ausgegangen werden, da der Betreiber die Aufforderung der Gewerbeaufsicht, eine Entstaubung bis zum 31.12.1968 durchzuführen, für technisch und wirtschaftlich nicht durchführbar erklärte [BEUTEL & HOBEIN 1998].

Für 1965 ergibt sich die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellte Jahresemission auf Grundlage einer Roheisenproduktion von 880.000 t und einer Stahlproduktion von 45.000 t [BEUTEL & HOBEIN 1998].

Abbildung 84: Jahresemissionen für Staub, Pb und Zn verursacht durch die Hasper Hütte im Jahr 1965

	Gesamtstaub [t/a]	Feinstaub [t/a]	Feinstaub Anteil [%]	Pb [t/a]	Pb Anteil [%]	Zn [t/a]	Zn Anteil [%]
Hochofenbereich	510,4	176	35	3,52	0,69	1,58	0,31
Sinteranlage	5280	4224	84	193,6	3,7	140,8	2,7
Hüttenkokerei	748	149,6	20	-	0	-	0
Erzbrech- und Siebanlagen	2640	1320	50	-	0	-	0
Stahlerzeugung (Siemens-Martin-Verfahren)	85	70	82	2,55	3	19,5	85
Summe:	9263,4	5869,6	63,3	200	2,15	162	1,7

Die Jahresemissionen aus der Hasper Hütte betrugen demnach fast 200 t Pb und 162 t Zn. Die Grobstäube sind zum überwiegenden Teil in der näheren Umgebung des Stadtteils Haspe niedergegangen, während ein Großteil des Feinstaubs (ca. 63% der Gesamtstaubemission) auch im weiteren Stadtgebiet Hagens verteilt wurde. Bei vorherrschenden westlichen und südwestlichen Windrichtungen gelangten die Stäube folglich in die Hagerer Innenstadt sowie die nordöstlich und östlich gelegenen Stadtteile [MAS 1969]. Inwieweit südwestliche Winde die Stäube über den 266 m hohen Höhenzug „Die Haardt“ bis zum Harkortsee verbreiteten, lässt sich nicht abschätzen. Sicher ist jedoch, dass die Stäube einerseits über den Oberflächenabfluss in die Kanalisation und die Kläranlage Vorhalle und andererseits über die Vorfluter in das Ennepe-Volme-System und somit in den Harkortsee gelangt sind. Auch hier ist eine Quantifizierung nicht möglich. Es ist anzunehmen, dass die Hauptbelastung aus der Luft in den Jahren der maximalen Produktion 1964 bzw. 1968 erreicht worden ist.

Eine zusätzliche Belastung erfolgte durch die weiteren Hagerer Stahlwerke, für die keine Produktionszahlen vorliegen. Eine Emissionsberechnung kann daher nicht erfolgen.

Nach der Stilllegung der größten Betriebe der Eisen- und Stahlindustrie verbesserte sich die Luftgüte soweit, dass Hagen aus dem Smoggebiet Ruhrgebiet Ost ausgenommen wurde [STADT HAGEN 1986]

Im Jahr 1989 wurde durch ein Luftmessprogramm festgestellt, dass die VARTA AG hohe Mengen an Cd, Ni und Pb emittierte, da die Filteranlagen nur ungenügend arbeiteten. Die erhöhten Immissionswerte beschränkten sich aber lediglich auf einen Bereich von ca. 3 km um das Werk herum [STADT HAGEN 1991a].

### **5.3.5 Bilanzierung von Belastungspfaden**

#### **Der Luftpfad:**

Der Bereich des Harkortsees kann, auch wenn er in Randlage der Städte Wetter, Herdecke und Hagen liegt, als belastetes Gebiet eingeordnet werden. Die Hauptwindrichtung beträgt West /Südwest [STADT HAGEN 1986].

Depositionen erfolgen aus der direkten Umgebung von den Industriestätten in Wetter und Hagen. Zusätzlich sind Schadstoffe aus dem Ruhrgebiet zu erwarten.

Der Staubniederschlag über dem Harkortsee betrug 1979 im Jahresmittel 0,145 g/m<sup>2</sup>d [MAGS 1979]. Bei einer Seeoberfläche von 140 ha entspricht dies einer Jahresgesamtd deposition von 74,1 t Staub. Nach Angaben der Stadt Hagen betrug der Anteil des Pb im Staubniederschlag des Jahres 1989 an der Messstation „Tückingschulstraße“, die auf dem Höhenzug „Die Haardt“ zwischen Harkortsee und Hagen liegt, 0,13% und für Cd und Ni 0,003% bzw. 0,02% [STADT HAGEN 1990]. Die Staubniederschläge sind damit höher mit Pb und Cd belastet als durchschnittlich im Belastungsraum Ruhrgebiet Ost [MURL 1989]. Aus den Messergebnissen resultiert für 1979 ein Eintrag von 101kg Pb, 2,3kg Cd und 14,8kg Ni über den Luftpfad in den Harkortsee. Insgesamt sind zwischen 1965 und 1979 die Staubniederschläge im östlichen Ruhrgebiet um 40% zurückgegangen [MURL 1989]. Demnach wäre über dem Harkortsee 1965 im Jahresmittel ein Staubniederschlag von

0,375g/m<sup>2</sup>d, d.h. von 191 t niedergegangen. Dieser Schätzwert ist realistisch, da für die Bereiche des Höhenzuges „Die Haardt“ südlich des Harkortsees und nördlich der Hasper Hütte Maximalwerte von 0,66-1,3g/m<sup>2</sup>d bestimmt wurden [MAS 1969].

Die Staubemissionen der nordrhein-westfälischen Eisen- und Stahlindustrie (Roheisenproduktion, Stahlproduktion und Gießereien) enthielten 1965 einen Pb-Anteil von 2,6% und einen Zn-Anteil von 5,6% [SCHADE 1977]. Dies entspricht ungefähr den Werten, die für die Hasper Hütte berechnet wurden.

Aufgrund der Tatsache, dass die Eisen- und Stahlindustrie einer der Hauptstaubemittenten war und diese einen sehr großen Anteil an der industriellen Produktion im Raum Hagen hatte, kann davon ausgegangen dass dieser Industriezweig den Großteil der Gesamtstaubemissionen und -depositionen verursachte. So können mit Hilfe o.g. durchschnittlicher Pb- und Zn-Gehalte des Staubs und dem errechneten Staubniederschlag von 191t im Jahre 1965 die Depositionsraten von Pb und Zn für den Harkortsee für 1965 annähernd bestimmt werden. Demnach wurden dem See ca. 5t Pb und 10,7t Zn über den Luftweg zugeführt. Angaben über den Cd- und Ni-Anteil in den Staubemissionen liegen nicht vor.

### **Der Wasserpfad:**

Die Zuflüsse des Harkortsees erfolgen über die Ruhr, die KA Vorhalle sowie über kleinere Bäche aus dem Ardeygebirge auf der Nordseite des Sees. Letztere sind im Rahmen der Gesamtbilanz zu vernachlässigen. Der Zufluss und Abfluss der Ruhr in bzw. aus dem Harkortsee wird durch den Ruhrverband konstant gehalten und beträgt im langjährigen Mittel 69,4m<sup>3</sup>/s. Der Zufluss der KA Vorhalle ist abhängig vom Abwasservolumen der Städte Hagen und Herdecke. Für 1992 betrug die Abwassermenge 14,3 Mio. m<sup>3</sup>, wovon 70% in der KA Vorhalle gereinigt werden. Dies entspricht einer Abwasserabgabe in den See von 0,32m<sup>3</sup>/s oder ca. 0,5% des Ruhrabflusses aus dem Harkortsee.

Die für eine Bilanzierung der Ein- und Ausfuhrmengen der untersuchten Schwermetalle notwendigen Werte wurden auf unterschiedliche Weise ermittelt. Die Ruhrlängsuntersuchungen des Ruhrverbandes lieferten Messdaten vom Auslauf der Ruhr aus dem Harkort- und dem Hengsteysee sowie Daten über die Schwermetallkonzentrationen in der Volme (Pegel „Eckesey“). Die aus dem Harkortsee ausgetragene Schwermetallfracht ergab sich aus den Konzentrationsmittelwerten in der Ruhr bezogen auf das langjährige Abflussvolumen (69,4m<sup>3</sup>/s). Die in den Harkortsee eingetragenen Schwermetallmengen wurden durch Multiplikation der durchschnittlichen Konzentrationswerte am Ruhrauslauf des Hengsteysees (Pegel „Auslauf Hengsteysee“) bzw. an der Volme (Pegel „Eckesey“) mit den jeweiligen Abflussmittelwerten beider Probennahmestellen (56,9m<sup>3</sup>/s Ruhr Auslauf Hengsteysee, 9,2m<sup>3</sup>/s Volme Pegel Eckesey) errechnet.

Die Abschätzung des Eintrages über die Kläranlage erfolgte durch die Angaben des Ruhrverbandes zum Schwermetallgehalt des Klärschlammes und unter Verwendung von

Daten zur durchschnittlichen Reinigungsleistung von Kläranlagen [DATEN RUHRVERBAND 2001, STADT HAGEN 1991b, KLOPP 1999]

Tabelle 34: Schwermetallgesamtbilanz für den Harkortsee Mitte der 1960er Jahre

Probestelle	Cd [t/a]	Cd [%]	Pb [t/a]	Pb [%]	Ni [t/a]	Ni [%]	Cr [t/a]	Cr [%]	Cu [t/a]	Cu [%]	Zn [t/a]	Zn [%]
<b>EINTRAG</b>												
Zulauf Ruhr <sup>1</sup>	n.n.	-	62,8	28	71,7	34	26,9	42	108,5	54	351	53
Zulauf Volme <sup>1</sup>	n.n.	-	139	63	18,8	9	20,3	31	10,2	6	66,7	10
KA Vorhalle <sup>2</sup>	-		14,1	6	121	57	17,3	27	81	40	230	35
Luftseintrag	n.b.	-	5,0	3	n.b.		n.b.		n.b.		10,7	2
Summe Eintrag			221	100	212	100	64,5	100	200	100	658	100
<b>AUSTRAG</b>												
Auslauf Harkortsee <sup>1</sup>	n.n.	-	175,0	79	153	73	21,9	34	109,4	45	441,3	67
<b>Differenz = Sedimenteintrag</b>		-	<b>46,1</b>	<b>21</b>	<b>58,3</b>	<b>27</b>	<b>42,6</b>	<b>66</b>	<b>90</b>	<b>55</b>	<b>217</b>	<b>33</b>

Zulauf Ruhr: Pegel Hengstey; Zulauf Volme: Pegel Eckesey

1: Grundlage sind 5 Untersuchungen zwischen 1964 und 1967 [DATEN RUHRVERBAND 2001]

2: freundliche Mitteilung Ruhrverband Hagen 2002

n.b.: nicht bekannt, n.n.: unterhalb der Nachweisgrenze

Tabelle 35: Schwermetallgesamtbilanz für den Harkortsee zu Beginn der 1980er Jahre

Probestelle	Cd [t/a]	Cd [%]	Pb [t/a]	Pb [%]	Ni [t/a]	Ni [%]	Cr [t/a]	Cr [%]	Cu [t/a]	Cu [%]	Zn [t/a]	Zn [%]
<b>EINTRAG</b>												
Zulauf Ruhr <sup>1</sup>	0,48	23	5,3	50	57,4	83	41,3	89	56,5	86	254,8	76
Zulauf Volme <sup>1</sup>	0,22	10	3,9	38	7,0	10	3,8	8	8,1	10	30,8	9
KA Vorhalle <sup>2</sup>	1,40	67	1,2	11	4,65	7	1,2	3	3,6	4	51,0	15,2
Luftseintrag	0,002	0	0,1	1	0,015	0	n.b.		n.b.		n.b.	
Summe Eintrag	2,1	100	10,5	100	69,0	100	46,3	100	68,2	100	335	100
<b>AUSTRAG</b>												
Auslauf Harkortsee <sup>1</sup>	1,3	62	7,7	73	50,3	73	34,5	74	41,5	51	206,0	61
<b>Differenz= Sedimenteintrag</b>	<b>0,80</b>	<b>38</b>	<b>2,8</b>	<b>27</b>	<b>18,7</b>	<b>27</b>	<b>11,8</b>	<b>26</b>	<b>26,7</b>	<b>49</b>	<b>120</b>	<b>39</b>

Zulauf Ruhr: Pegel Hengstey; Zulauf Volme: Pegel Eckesey

1: Grundlage sind 6 Untersuchungen zwischen 1982 und 1986 [DATEN RUHRVERBAND 2001]

2: STADT HAGEN 1991b

n.b.: nicht bekannt, n.n.: unterhalb der Nachweisgrenze

Am Beispiel von Zink ist die Bilanzierung des Ein- und Austrags in den Harkortsee in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

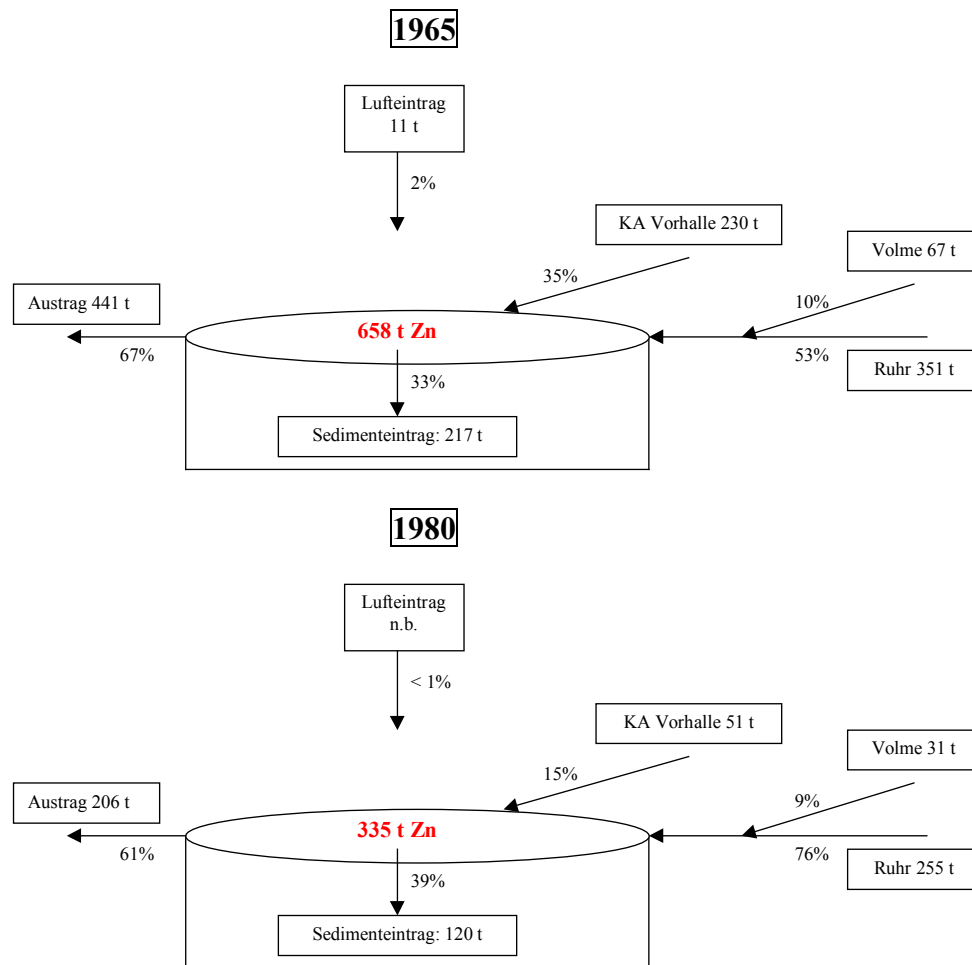


Abbildung 85: Zink-Bilanzierung für den Harkortsee für Mitte der 1960er und zu Beginn der 1980er Jahre  
[DATEN RUHRVERBAND 2001; STADT HAGEN 1991B]

In den 1960er Jahren wurden demnach aus der Stadt Hagen über die Volme und die Kläranlage Vorhalle zwischen 45 und fast 70% der Schwermetallfrachten in den Harkortsee eingetragen. Nur ca. 2% der Schadstoffe wurden dem Harkortsee direkt über den Luftweg zugeführt. Zwischen 21 und 66% der Schwermetalle verblieben im Sediment. Mit dem Zusammenbruch der eisen- und stahlschaffenden Industrie reduzierten sich die Frachten aus der KA Vorhalle und auch der Volme deutlich. Damit korrespondiert die vom LUA festgestellte erhebliche Verbesserung der Gewässergüte des Fließgewässers [LUA 2001].

Durch die Verringerung der Schadstofffrachten aus Hagen nahm der prozentuale Anteil der Einträge über die Ruhr zu. Lediglich bei Cd und Pb überwog auch in den 1980er Jahren der Eintrag aus Hagen. Es handelte sich dabei u.a. um Einleitungen der Batteriefabrik sowie um Belastungen die aus der Verkehrszunahme resultierten.

Die bereits durch die Sedimentuntersuchungen festgestellte Verringerung der Schwermetalleinträge in den Harkortsee zwischen 1965 und 1980 zeigt sich somit auch anhand der Ergebnisse der Bilanzierung, wie die nachfolgende Tabelle verdeutlicht.

Tabelle 36: Vergleich der Ergebnisse der Schwermetallbilanzierung und der Sedimentuntersuchungen zur Verringerung des Schwermetalleintrages ins Sediment zwischen 1965 und 1980

	Verringerung SM-Eintrag ins Sediment (Bilanzierung)	Verringerung SM-Eintrag ins Sediment (Messwerte Kern H7)
Cu	70%	60%
Zn	42%	49%
Ni	68%	54%
Pb	93%	57%
Cr	60%	45%

Mit Ausnahme von Pb stimmen die Ergebnisse für die prozentuale Verringerung des Schwermetalleintrages zwischen 1965 und 1980 sehr gut mit den Ergebnissen der Sedimentuntersuchungen überein.

Die durchschnittliche Reinigungsleistung des Harkortsees, angegeben als prozentuale ins Sediment eingetragene Schwermetallfracht, beträgt damit 52% für Cu, 46% für Cr, 38% für Cd, 36% für Zn, 27% für Ni und 25% für Pb. Die Werte stimmen, mit Ausnahme des Pb, gut mit denen des Baldeneysees überein (IMHOFF 1990).

## 6 Vergleich der untersuchten Stauseen

### 6.1 Gesamtgehalte

Der Vergleich der Schwermetallgehalte der untersuchten Stauseen in Abbildung 86 zeigt deutliche Unterschiede in den Größenordnungen der Schadstoffbelastungen. Zu beachten ist, dass für den Urftsee nur Daten für den Zeitraum seit den 1960er Jahren und für den Stausee Echthausen seit den 1950er Jahren erhoben werden konnten.

Der Urftsee ist von den drei untersuchten Seen am geringsten mit Schwermetallen und Metalloiden belastet. Ausnahmen bilden Nickel, dessen Konzentrationen im gesamten Untersuchungszeitraum über denen im Stausee Echthausen lagen, sowie Chrom und Blei, die in den 1980er und 1990er Jahren stärker eingetragen wurden als in Echthausen. In diesen zwei Jahrzehnten lagen die Pb-Konzentrationen im Urftsee sogar noch über denen im hoch belasteten Harkortsee.

Der Harkortsee ist generell außerordentlich hoch mit Schwermetallen belastet. Die Einträge für Cd, Zn, Cr, Cu, Sn und Ni liegen über denen des ebenfalls hoch belasteten Stausees Echthausen und weit über denen des Urftsees.

Im Stausee Echthausen wurden die höchsten Pb-, Sb-, As- und Ag-Gehalte von allen untersuchten Seen gefunden.

Die Einträge in den Urftsee liegen insgesamt auf relativ niedrigem Niveau und zeigen die vergleichsweise geringsten Veränderungstendenzen. Bei den anderen beiden untersuchten Seen sind die Einträge der 1990er Jahre, bezogen auf die maximalen Schwermetall- und

Metalloideinträge, beträchtlich zurückgegangen. Die Rückgänge liegen mit Ausnahme des kaum angereicherten Vanadiums bei 60-95% (s. Tabelle 37). Im Urftsee vermindern sich die Einträge um 30 bis 50%. Lediglich für Cd und Ag werden Reduktionen von über 60% beobachtet.

Die Zeiträume der höchsten Belastungen sind für den Urftsee bis 1979 und für den Stausee Echthausen bis 1980 zu veranschlagen. Im Harkortsee sind die höchsten Belastungen zwischen 1955 und 1975 zu beobachten. Aber auch in den folgenden Jahren, für Cd, Zn und Sn sogar bis in die Gegenwart, sind die Seesedimente noch hoch kontaminiert.

Tabelle 37: Prozentuale Verringerung der untersuchten Elementgehalte in den 1990er Jahren bezogen auf maximale Einträge

Element	Urftsee [%]	Echthausen [%]	Harkortsee [%]
As	45	94	70
Ag	64	90	91
Ba	27	71	65
Cd	75	77	90
Cu	32	91	86
Cr	26	72	79
Ni	56	62	78
P	52	61	86
Pb	42	92	81
S	52	68	77
Sb	35	83	67
Sn	45	76	73
V	18	44	24
Zn	39	72	75



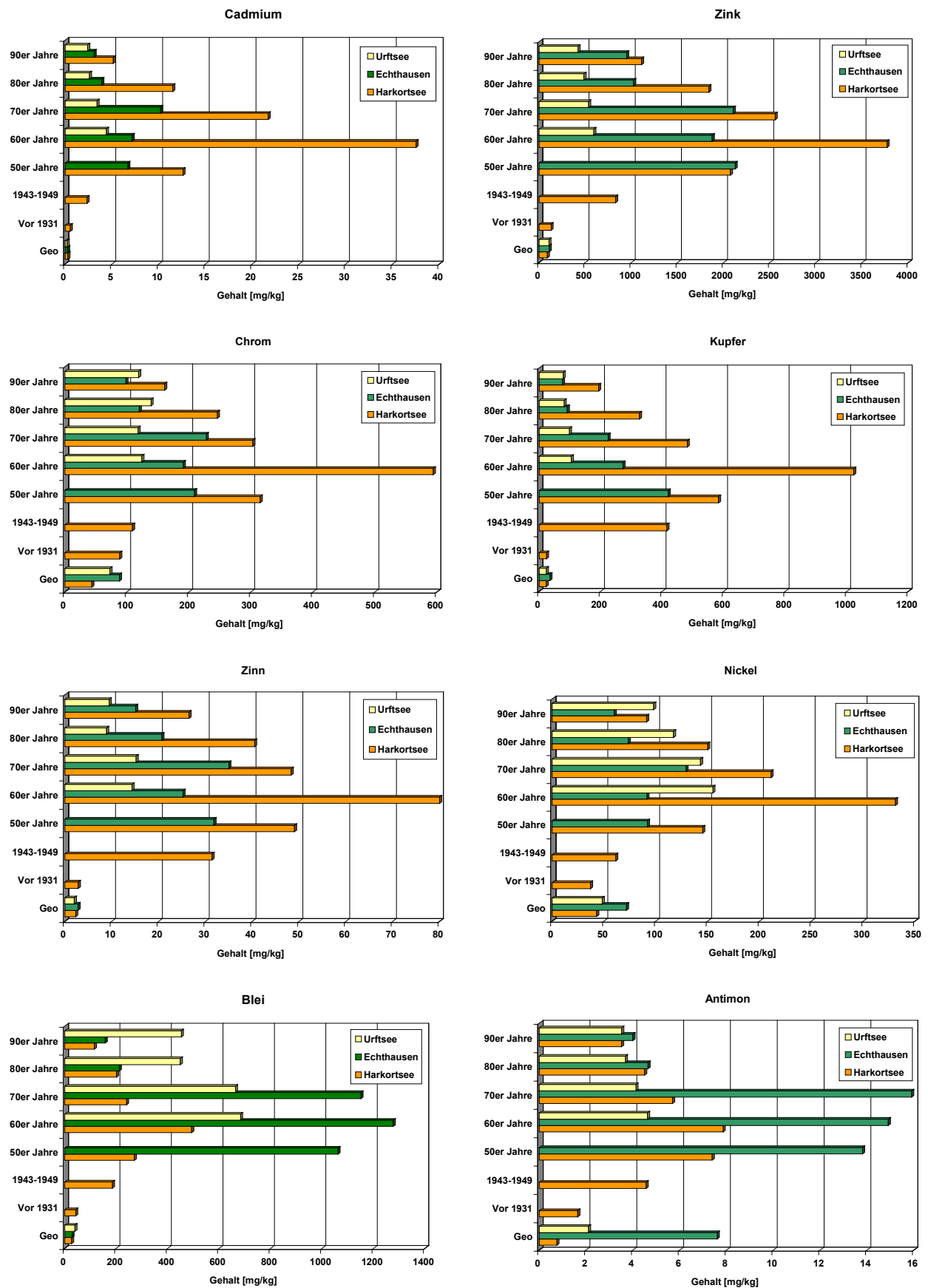


Abbildung 86: Vergleich der Schwermetallmittelwerte der einzelnen Dekaden für die Stauseen Echthausen, Urfsee und Harkortsee

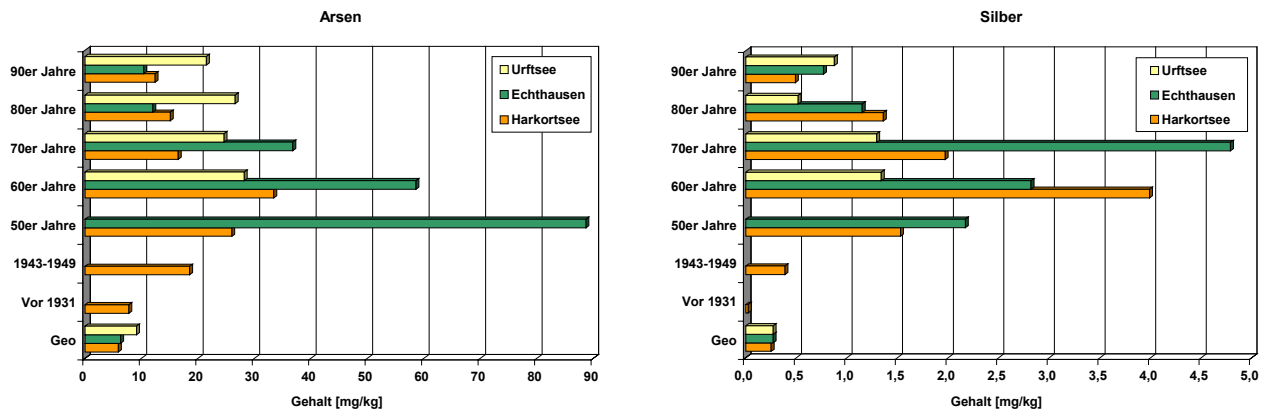


Abbildung 86-Forts.: Vergleich der Schwermetallmittelwerte der einzelnen Dekaden für die Stauseen Echthausen, Urftsee und Harkortsee

Die Ursachen für die hohen Einträge und für die starken Veränderungen sind für die einzelnen Seen in den regionalen Industriestrukturen und Quellen zu suchen und weniger in überregionalen Ereignissen.

Der Urftsee ist überwiegend durch erhöhten geogenen Eintrag aber auch durch Einträge aus dem Bergbau in Kall-Keldenich eventuell auch durch den ehemaligen Bergbau in Rescheid belastet. Mögliche andere Quellen, wie die Metallhütte in Kall oder die Einträge durch Verkehrsimmissionen können nicht ausgeschlossen aber auch nicht bewiesen werden. Dies liegt u.a. an der Parallelität der Ereignisse im Einzugsbereich des Urftsees. Besonders hinderlich für die genauere Interpretation des deutlichen Rückgangs der Schwermetalleinträge zwischen 1972 und 1975 ist die starke Veränderung des Urftpegels in diesen Jahren, die zeitlich mit der Stilllegung der Metallhütte Kall sowie der Reduzierung des Bleigehaltes im Benzin zusammenfällt. Die Verringerung der Schwermetallgehalte im Urftsee seit 1979 ist hingegen auf die Aufgabe der Direkteinleitung von Bergbauabwässern in die Urft zurückzuführen, während der starke Rückgang nach 1981 wahrscheinlich auf die Wirkung des Abwasserabgabengesetzes zurückzuführen ist.

Der überwiegende Teil der Schwermetall- und Metalloideinträge in den Stausee Echthausen kann eindeutig dem Pb-Zn-Erzbergbau in Ramsbeck zugeordnet werden. Der Betrieb wurde aufgrund stark fallender Weltmarktpreise unwirtschaftlich und 1974 geschlossen. Die nicht eindeutig zuordenbaren Einträge von Cu, As und Ba, deren höchste Konzentrationen bereits zu Beginn der 1950er Jahre festgestellt werden konnten, sind durch den Bergbaubetrieb in Ramsbeck allerdings ebenfalls stark beeinflusst. Möglicherweise existierten für diese Elemente darüber hinaus aber noch weitere Quellen durch ehemalige Bergbauhalden an der Röhr. Eine wesentlich geringere Rolle spielten die Einträge durch metallverarbeitende Industriebetriebe (u.a. Galvanikbetriebe) im Raum Neheim-Hüsten und Oeventrop bis 1980. Nach dem Rückgang der durch den Erzbergbau verursachten hohen Schwermetallfrachten in der Ruhr 1980 zeigten sich die Verunreinigungen der Ruhr mit Zn, Cu, Cr, Ni und Sn durch diesen Industriezweig deutlich.

Gleichzeitig konnte der Eintrag von Pb nach 1980 weitgehend dem Straßenverkehr zugeordnet werden.

Die Einträge der Schwermetalle und Metalloide in den Harkortsee lassen sich auf die industrielle Produktion im Ballungsraum Hagen zurückführen. Besonders die Eisen- und Stahlindustrie ist für den Ausstoß großer Mengen an Zn, Cu, Cr, Sn, Sb, Ag, S, P und Pb verantwortlich. Die Konzentrationen im Sediment nahmen in den 1950er Jahren parallel zum wirtschaftlichen Wachstum der durch Eisen- und Stahlproduktion dominierten Hagener Industrie zu und erreichten ein Maximum 1968. Mit nachfolgendem Absinken der Rohstahlproduktion am einzigen Hochofenstandort bzw. mit der Stilllegung aller eisen- und stahlproduzierenden Betriebe bis 1976 ist ein starker Rückgang der Emissionen verbunden. Das leicht flüchtige As wurde im Gegensatz dazu hauptsächlich durch die zunehmende Verwendung von Steinkohle als Energieträger emittiert. Ein sehr hoher Eintrag erfolgte für dieses Metalloid zu Beginn der 1960er Jahre. Auch Pb, Zn und Sb sind in nicht näher quantifizierbaren Mengen durch diese Quelle emittiert worden, der überwiegende Anteil erfolgte aber sicher durch die Montanindustrie. Für Cd, Ni und Pb konnten als Quelle zusätzlich die VARTA Batterie- und Akkumulatorenfabrik ermittelt werden. Sie stellte für Cd und Ni über den gesamten Zeitraum die Hauptemissionsquelle dar. Ihr Anteil an den Pb-Emissionen bis zur Stilllegung der Hochofen- und Stahlwerke ist nicht abschätzbar, von 1975 bis 1981 ist sie jedoch als Hauptquelle anzusehen. In den 1980er Jahren hatte der Verkehr dann zunehmenden Anteil an den Pb-Emissionen.

Der starke Rückgang der Schwermetalleinträge in den Harkortsee nach 1968 ist hauptsächlich durch die mangelnde Wettbewerbsfähigkeit der regionalen Industrie auf den Weltmärkten und den dadurch verursachten Strukturwandel zurückzuführen.

Die festgestellten Veränderungen der Schwermetalleinträge nach 1980 sind von den wirtschaftlichen Konjunkturschwankungen weitgehend entkoppelt und durch die Bestimmungen der Umweltgesetze und -verordnungen bestimmt.

## **6.2 Schwermetallbindungsformen**

Der Vergleich der durchschnittlichen Schwermetallbindungsformen in den drei untersuchten Stauseen macht anhand der differenten Verteilungen der Schwermetalle auf die verschiedenen Bindungstypen die unterschiedlichen Anteile der anthropogen bzw. geogen verursachten Einträge in die Seen deutlich. Insbesondere bei den Elementen Zn, Cd, Ni, Cr und As lassen sich deutliche Unterschiede in den Bindungsformen in den Sedimenten der drei Stauseen erkennen.

Die Zinkbindungsformen in den untersuchten Sedimenten unterscheiden sich stark voneinander und sind signifikant von der Höhe des anthropogenen Gesamteintrages abhängig. Zink ist im Urftsee im Vergleich zum Harkortsee und zum Stausee Echthausen wesentlich stabiler gebunden, da der geogene Anteil der Einträge überwiegt. Der Anteil der Bindungen an gut kristallisierte Eisenoxide und in der residualen Fraktion ist deutlich umfangreicher als in den beiden anderen Stauseen. Die mobilen und leicht nachlieferbaren und damit ökologisch relevanten Anteile des Zinks sind hingegen in den stark anthropogen

beeinflussten Seen erheblich höher als im Urftsee. Am mobilsten ist Zink im Stausee Echthausen, in dessen Sedimenten es auch am stärksten von allen Seen angereichert wurde.

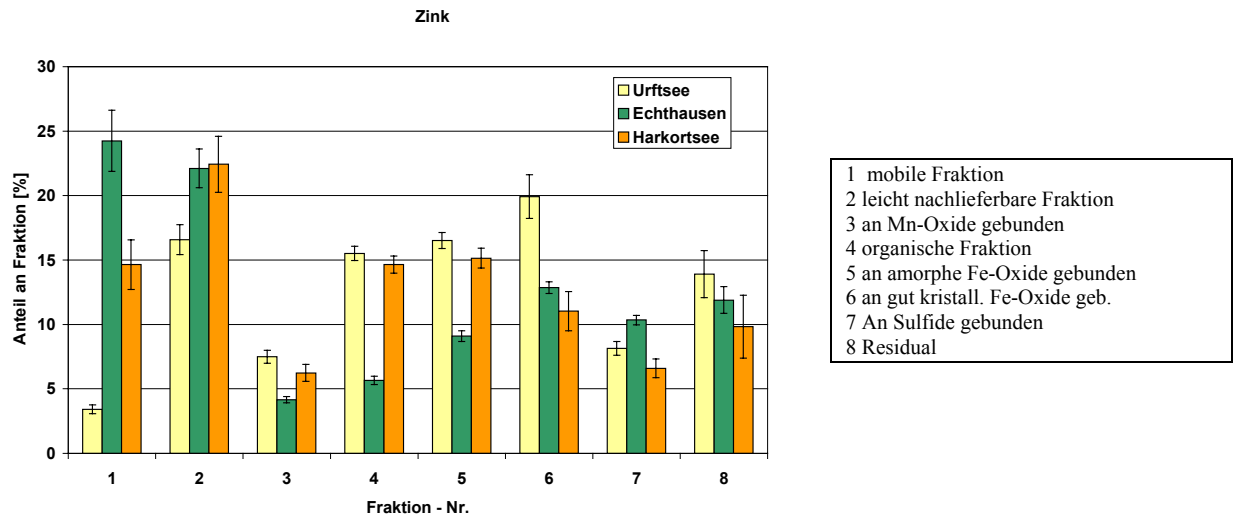


Abbildung 87: Vergleich der durchschnittlichen Zn-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2

Die größten Anteile an stabilen Nickelverbindungen finden sich in den Sedimenten des Urftsees. Hierzu zählen die Bindungen an gut kristallisierte Eisenoxide, an die sulfidische und an die residuale Fraktion. Ihr Anteil beträgt in den Sedimenten Echthausen durchschnittlich 46,3%. Im Urftsee ist das Element zu ca. 40% und in den Sedimenten des Harkortsees zu 38% an diese besonders stabilen Phasen gebunden. Umgekehrt ist der mobile und leicht nachlieferbare Anteil des Elementes im Harkortseesediment mit 26,5% erheblich höher als in den beiden anderen Stauseen (Urftsee 21,5%, Echthausen 20%). Dies bedeutet, dass der größte geogen bedingte Eintrag in den Stausee Echthausen erfolgte, gefolgt von den geogenen Einträgen in den Urftsee. Am wenigsten geogen und am meisten anthropogen verunreinigt ist der Harkortsee. Dieses Ergebnis wird auch durch die in Kapitel 4.2 ermittelten Ni-Anreicherungs faktoren in den verschiedenen Stauseen bestätigt. Die durchschnittliche Anreicherung in den Sedimenten Echthausens betrug nur das 1,3fache, d.h. Ni ist hier kaum über den geogenen Hintergrundwert hinaus angereichert. Mit einem Anreicherungs faktor von 2,7 ist Ni im Urftsee moderat angereichert während der Harkortsee mit einem Faktor von 4,6 deutlich höher belastet ist.

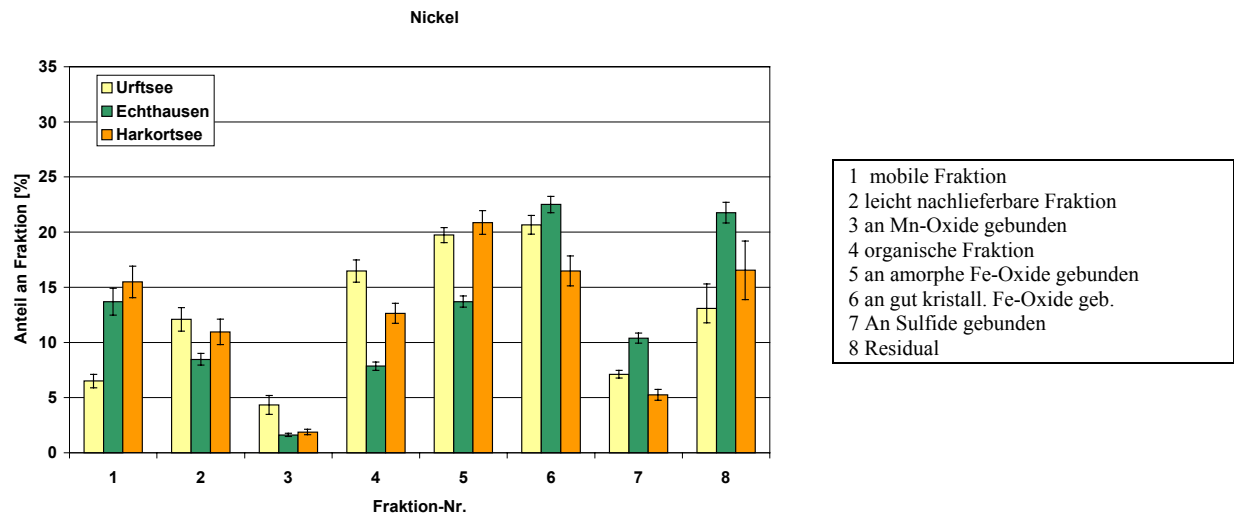


Abbildung 88: Vergleich der durchschnittlichen Ni-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2

Die Untersuchungsergebnisse der Cadmiumbindungsformen bestätigen die anthropogene Belastung der Stauseen Echthausen und Harkort mit einem sehr hohen durchschnittlichen Bindungsanteil in der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion von 66,4% (Harkortsee) bzw. 63,8% (Echthausen). Der entsprechende Cd-Anteil in den Urftseesedimenten liegt mit 54% deutlich niedriger; der direkt verfügbare Anteil liegt sogar erheblich unter denen der anderen beiden Stauseen. Das in den Harkortsee eingetragene Cadmium ist im Vergleich zur den anderen Stauseen mit einem Bindungsanteil von 7,2% erheblich geringer in den stabilen Matrixphasen (gut kristallisierte Eisenoxide, Sulfidische Fr., Residual) gebunden. Auch hier wird der hohe anthropogene Anteil an Cd-Verbindungen im Harkortsee durch die Berechnung der Anreicherungs faktoren bestätigt. Mit einem Faktor von 67 ist Cd im Harkortseesediment mehr als doppelt bzw. viermal so stark über den regionalen Hintergrundwert hinaus angereichert wie in den Seesedimenten von Echthausen (AF 26) bzw. des Urftsees (AF 16). Die Sedimente Echthausens nehmen bezüglich der Bindungsanteile des Cd an stabile Matrixphasen gleichfalls eine Mittelstellung ein. Cd ist hier hauptsächlich an Eisenoxide und Sulfide gebunden, während das Element im Urftsee, entsprechend seines hohen geogen bedingten Anteils, überwiegend in der residualen und somit stabilsten Phase gebunden ist.

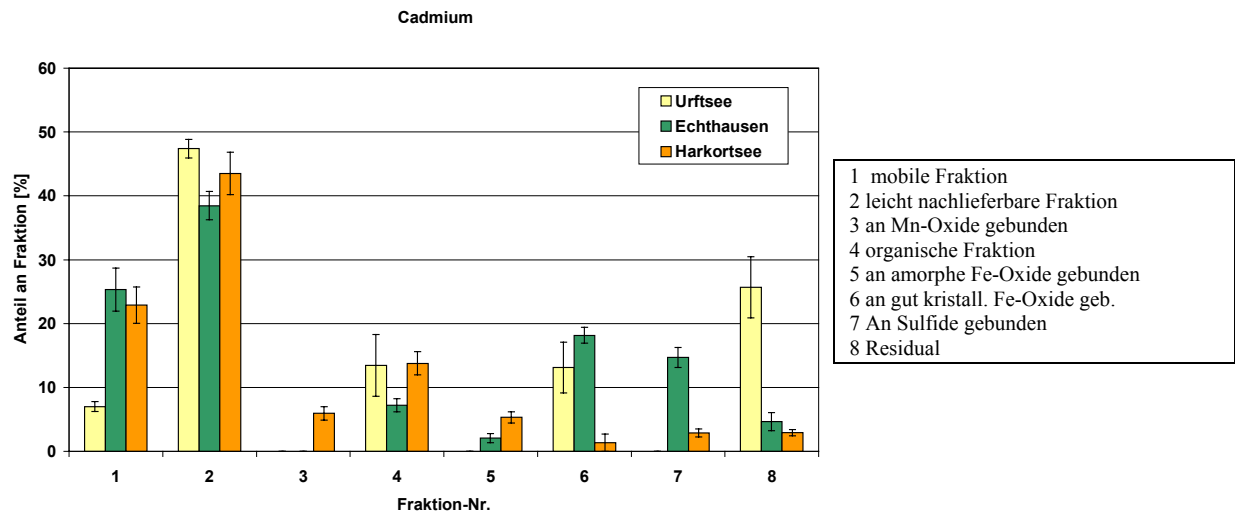


Abbildung 89: Vergleich der durchschnittlichen Cd-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2

Cr ist im Wesentlichen in der residualen und der organischen Fraktion sowie an eisenoxidische Matrixbestandteile gebunden. Diese Verteilung auf nur wenige Bindungspartner vereinfacht eine Abschätzung des Cr-Anteils geogenen oder anthropogenen Ursprungs. Abbildung 90 zeigt sehr deutlich, dass in den Sedimenten des Harkortsees der Anteil der Chrombindung an der residualen Fraktion, d.h. an silikatische Matrixbestandteile vergleichsweise gering ist, während die Bindung an amorphe Eisenoxide und an die organische Fraktion in größerem Maße erfolgt. Insgesamt ergibt sich damit ein hoher Anteil an anthropogen eingetragenen Cr in den Harkortseesedimenten, was durch die Analyse der Anreicherungsfaktoren bestätigt wird. Mit einem durchschnittlichen Wert von 7,8 (max. 17,5) liegt dieser deutlich über den Anreicherungsfaktoren der anderen Stauseen. In den Urftseesedimenten ist Chrom mit einem Faktor von 1,7 nur gering gegenüber dem regionalen Hintergrundwert angereichert. Erkennbar ist dies auch an dem hohen Anteil der Bindungen in der residualen Fraktion. Die Bindung an amorphe Eisenoxide ist hier nur von sehr geringer Bedeutung.

Mit im Vergleich zu den Verhältnissen in den anderen beiden Stauseen mittleren Bindungsanteilen in den Fraktionen 4 und 5 lassen sich die Cr-Einträge in den Stausee Echthausen bzgl. des Ausmaßes an anthropogen bedingten Cr-Einträgen zwischen den beiden anderen Seen einordnen (Harkortsee > Echthausen > Urftsee). Auch der Anreicherungsfaktor liegt mit 2,2 (maximal 3,9) ebenfalls zwischen denen des Urft- und des Harkortsees.

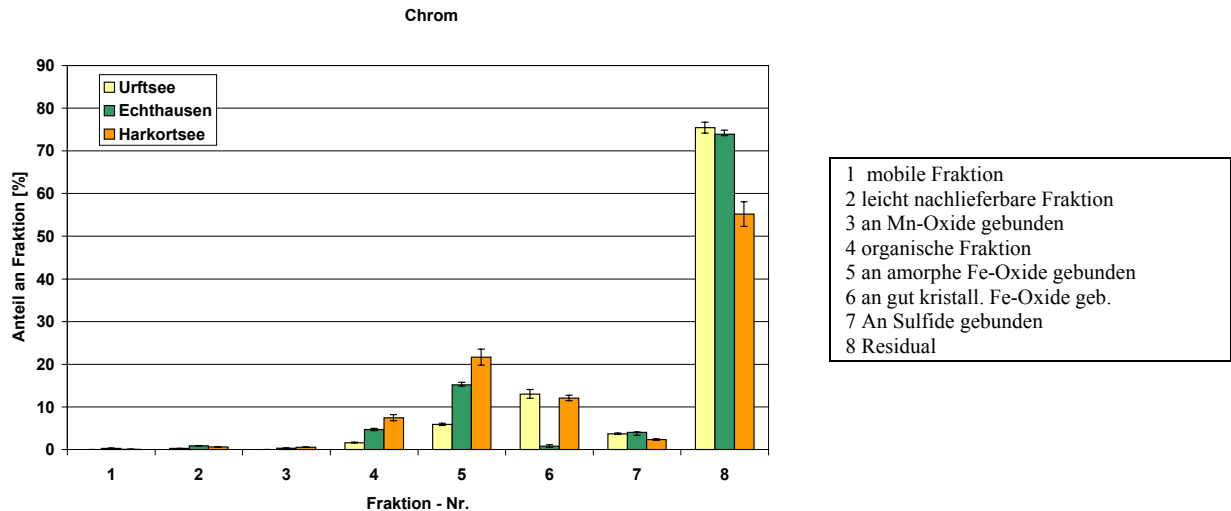


Abbildung 90: Vergleich der durchschnittlichen Cr-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2

Der Vergleich der As-Bindungsformen in den drei untersuchten Stauseesedimenten zeigt sehr unterschiedliche Verteilungen auf die Bindungspartner. Die höchsten Arseneinträge und der höchste Anreicherungsfaktor (9,7) wurden in den Sedimenten des Stausees Echthausen beobachtet. Nur in diesen Sedimenten wurde As in der mobilen und in geringen Anteilen in der leicht nachlieferbaren Fraktion gemessen. Auch der Anteil der Bindungen an leicht reduzierbare Manganoxide ist mit ca. 30% doppelt so hoch wie in den anderen untersuchten Seen, was auf stärker anthropogen eingetragene Arsenfrachten hindeutet. Die Bindungsanteile an Eisenoxide sind in allen Sedimenten durchschnittlich gleich hoch. Auffällig ist der sehr hohe Anteil der As-Bindungen an die organische Fraktion im Harkortsee, der auch in den anthropogen gering belasteten Auensedimenten beobachtet werden kann. Aufgrund dieses hohen Anteils ist As im Harkortsee weniger stark in residualen Phasen gebunden. Bezüglich der Menge der anthropogenen Einträge nehmen die Sedimente des Harkortsees eine Mittelstellung ein. Die geringsten Einträge sind im Urfseesediment zu verzeichnen. Die Bindungen des eingetragenen Arsens spiegeln hier mit einem hohen Anteil in der silikatischen residualen Fraktion den hohen geogenen Anteil wider.

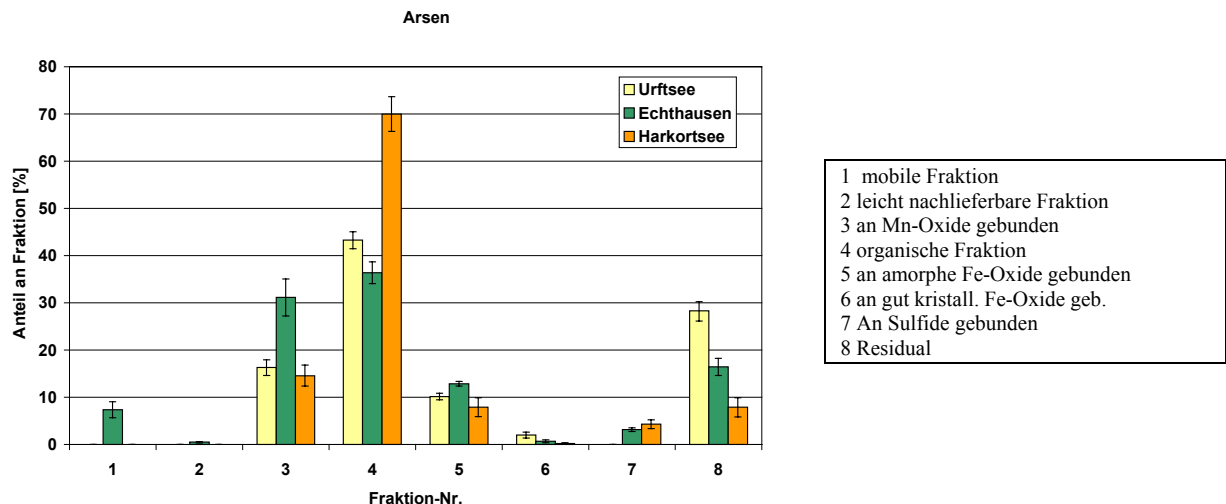


Abbildung 91: Vergleich der durchschnittlichen As-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2

Im Stausee Echthausen wurden die größten Bleimengen durch den Betrieb des Bergwerkes Ramsbeck eingetragen. Wie zu erwarten zeichnet sich Blei im Vergleich zu den anderen untersuchten Seen durch eine hohe Mobilität aus. Der durchschnittliche Anteil in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion beträgt 33%. In den Sedimenten des Urftsees sind nur 15% des Pb in der leicht nachlieferbaren Fraktion gebunden. Es ist damit aber deutlich mobiler als im Harkortsee (10%), wo auch die geringsten Pb-Gesamtgehalte festgestellt wurden. Der Hauptanteil des Pb ist in allen untersuchten Seen an die organische Fraktion gebunden. In den Harkortseesedimenten sind das 62%, im Urftsee 57% und nur 34% in den Sedimenten des Stausees Echthausen. Der geringe Anteil des Pb in den stabilsten Matrixphasen in allen untersuchten Sedimenten zeigt sich ebenfalls in der Berechnung der Anreicherungs faktoren. Diese sind mit Werten zwischen 10 und 32 sehr hoch, sodass insgesamt gesehen von einem hohen anthropogenen Pb-Eintrag in alle Seen ausgegangen werden kann.

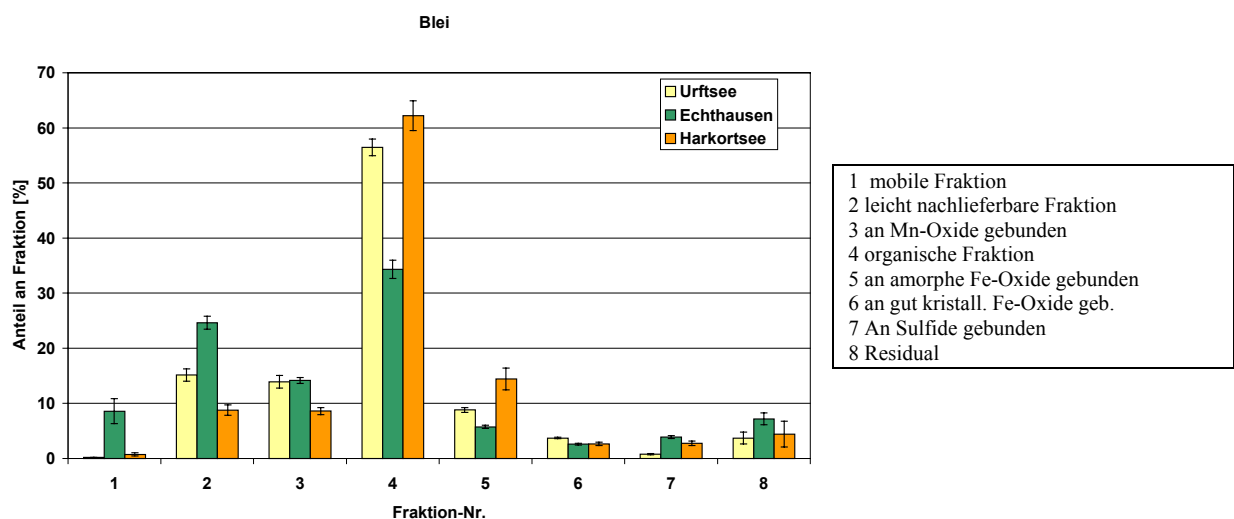


Abbildung 92: Vergleich der durchschnittlichen Pb-Bindungsanteile in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2



Kupfer liegt in den Sedimenten der drei untersuchten Stauseen in sehr unterschiedlichen Bindungsformen fixiert vor. Die Bindungsanteile verändern sich zudem mit den starken Schwankungen der Gesamtgehalte. Die bei weitem höchste Anreicherung von Cu (25fach) ist für den Harkortsee festzustellen. Die Faktoren für Echthausen und den Urftsee liegen mit durchschnittlichen Werten von 8,7 bzw. 4 deutlich niedriger. Die ältesten Sedimente des Kerns E2 sind jedoch bis zum 22fachen über den regionalen Hintergrundwert hinaus angereichert. Von allen drei untersuchten Sedimenten ist der mobile und leicht nachlieferbare Anteil des Cu im Harkortsee mit 14% deutlich erhöht, während die entsprechenden Anteile für den Urftsee und das Stauwehr Echthausen unter 5% liegen. Parallel zum anthropogen verursachten Anstieg der Cu-Gesamtgehalte im Harkortsee wird das Element zusätzlich in hohem Maße an Sulfide gebunden. Eine ähnliche Entwicklung der sulfidischen Bindungsanteile ist, allerdings auf niedrigerem Niveau, für den Urftsee zu beobachten. Hier konnte ein direkter Zusammenhang zwischen dem Schwefelgehalt und dem an Sulfide gebundenen Anteil ermittelt werden. Gleichzeitig verringert sich in beiden Stauseesedimenten der Bindungsanteil an die organischen Fraktionen.

Die Veränderungen in den Sedimenten des Stausees Echthausen korrespondieren nicht mit diesen Beobachtungen. Hier ist im Gegenteil eine Zunahme des sulfidischen Bindungsanteils mit absinkenden Cu-Einträgen anthropogener Herkunft zu beobachten. Insgesamt ist Cu in den Sedimenten des Stausees Echthausen durchschnittlich erheblich stärker an die sulfidische Fraktion gebunden als dies in den anderen Sedimenten der Fall ist. Es besteht dabei offenbar ein direkter Zusammenhang zu den Schwefelgesamtgehalten, die gleichfalls im Kern E2 am größten sind, sowie vermutlich zum Redoxpotenzial.

Das anthropogen eingetragene Cu liegt je nach Standort in unterschiedlichen Bindungsformen vor, sodass eine Abschätzung geogener oder anthropogener Anteile der Gesamtgehalte über die Bindungsformen nicht möglich ist.

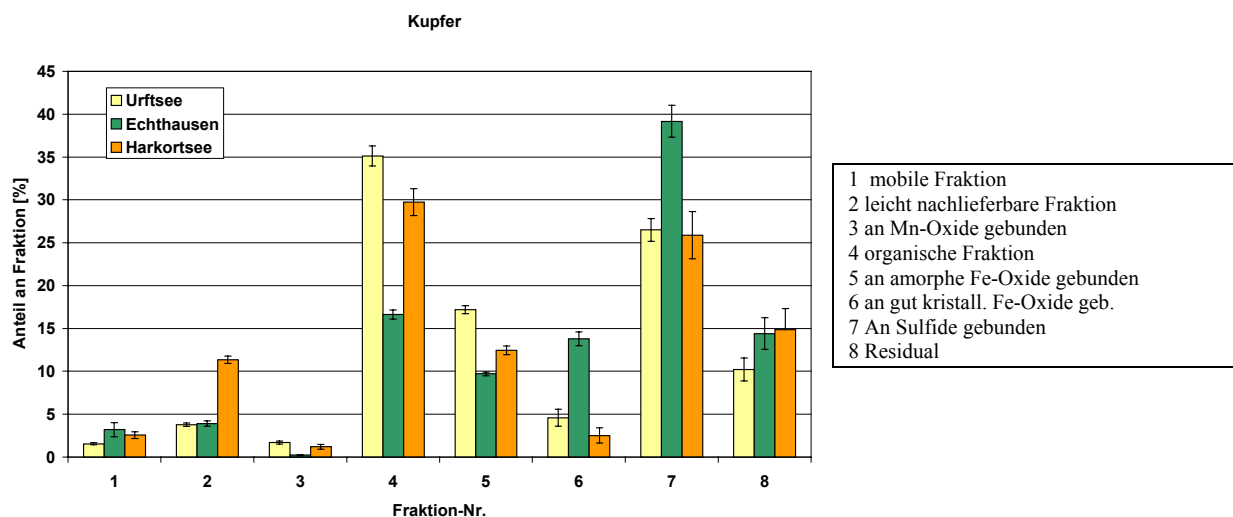


Abbildung 93: Vergleich der durchschnittlichen Cu-Bindungsformverteilung in den Sedimenten der Kerne U3, H7 und E2

## 7 Umweltrelevanz der Elementkonzentrationen

Durch Sedimentuntersuchungen konnten besonders für den Harkortsee und den Stausee Echthausen sehr hohe Belastungen mit einer großen Anzahl von Umweltschadstoffen festgestellt werden. Im Falle von Pb und Cd wurden auch für den ansonsten relativ unbelasteten Urftsee hohe Konzentrationen ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Bindung der Schadstoffe an die verschiedenen Matrices zeigten, dass ein enger Zusammenhang zwischen den anthropogen verursachten Einträgen an Schadstoffen und deren Mobilität bzw. potenzieller Mobilität besteht.

Die eingetragenen Schadstoffe liegen fixiert im Sediment der Stauseen vor, können aber im Bereich der Sediment-Wasser-Grenzschicht durch Veränderungen der Milieufaktoren mobilisiert werden. Hierzu zählen u.a. pH- und Redoxpotenzialveränderungen oder auch die Erhöhung der Fließgeschwindigkeit [FÖRSTNER et al. 1999]. Nur unter diesen Umständen, wie sie z.B. bei einer Ausbaggerung oder bei Aufgabe eines Stauwehres vorstellbar sind, kann es zu einer verstärkten Mobilisierung der Schadstoffe kommen.

Besonders die beiden Ruhrstauseen mit ihrer geringen Tiefe verflachen durch die hohen Sedimenteinträge innerhalb weniger Jahrzehnte und müssen, um eine komplette Verlandung zu verhindern, im Zeitraum von ca. 40-50 Jahren ausgebaggert werden [IMHOFF 1990]. Durch die kurze Belüftung typischer Baggerschlämme werden Übergänge von sulfidischen und organischen zu carbonatischen und leicht austauschbaren Bindungen beobachtet [KERSTEN et al. 1985]. Durch diese Oxidation von Baggerschlämmen könnten große Mengen der bis dahin im Sediment fixierten Schadstoffe freigesetzt werden.

Zur Umweltvorsorge und Gefährdungsabschätzung können die ermittelten durchschnittlichen Sedimentgehalte mit den Grenzwerten der Klärschlammverordnung (AbfKlärV), den Vorsorgewerten der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) und dem Zuordnungswert Z2 der LAGA (In Verbindung mit der TA Siedlungsabfall [BANZ. SIEDLUNGSABFALL 1992]) verglichen werden.

Die Vorsorgewerte des Bundesbodenschutzgesetzes sind Grenzwerte, bei deren Überschreitung Besorgnis über eine schädliche Bodenveränderung besteht. Die Vorsorgewerte werden nach Bodenarten unterschieden. Die Klärschlammverordnung als ausführende Verordnung des Kreislaufwirtschaftsgesetzes regelt die Aufbringung von belasteten Materialien auf landwirtschaftliche Nutzflächen. Mit dem Z2-Wert der LAGA auf Grundlage der TA Siedlungsabfall und TA Abfall des Kreislaufwirtschaftsgesetzes wird geregelt, wie mit kontaminiertem Material umzugehen ist. Bei Überschreitung des Z2-Wertes muss das Material einer geordneten Deponie zugeführt werden. Alle Grenzwerte beziehen sich dabei auf Elementgehalte nach Königswasseraufschluss. Aus diesem Grund wurden die im Rahmen dieser Arbeit mittels RFA bestimmten Mittelwerte aller Elementkonzentrationen auf dieses Verfahren umgerechnet. Die Grundlage bildeten dabei Korrelationsanalysen zwischen Elementgehaltbestimmungen nach Königswasseraufschluss und den Ergebnissen, die mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie erzielt wurden.

[HORNBURG & LÜER 1999]. Die Umrechnungsfunktionen wurden in den Anhang gestellt (s. Seite A-40).

Tabelle 38: Vergleich der durchschnittlichen Schwermetallgehalte mit dem Vorsorgewert der BBodSchV und den Grenzwerten der AbfKlärV und TA Abfall (Z2-Wert)

	<b>Vorsorgewert BBodSchV*</b>	<b>Grenzwert AbfKlärV</b>	<b>Z2 TA Abfall</b>	<b>Urfsee</b>	<b>Echthausen</b>	<b>Harkortsee</b>
<b>Cd</b>	1,5	10	10	3,3	6,5	19,5
<b>Cr</b>	100	900	600	76,4	121	224
<b>Cu</b>	60	800	600	85,4	282	538
<b>Ni</b>	70	200	600	116	79,6	176
<b>Pb</b>	100	900	1000	561	888	274
<b>Zn</b>	200	2500	1500	491	1770	2327

Alle Angaben in [mg/kg] nach Königswasseraufschluss

Die Vorsorgewerte der BBodSchV werden in den Urfseesedimenten für die angereicherten Elementen Cd und Pb um den Faktor 5,6 bzw. 2,2 überschritten. Eine Verwendung des Materials auf landwirtschaftlichen Nutzflächen ist aber nach Klärschlammverordnung unproblematisch. Die Sedimente des Stausees Echthausen sind so hoch belastet, dass die Vorsorgewerte für alle dargestellten Schwermetalle überschritten werden, dennoch werden die Grenzwerte der Klärschlammverordnung nicht überschritten, sodass ausgebaggertes Material auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht werden dürfte. Die hochbelasteten Sedimente des Harkortsees sind aufgrund des hohen Cd-Gehaltes weder landwirtschaftlich noch anderweitig zum Einbau z.B. in Landschaftsbauwerke nutzbar. Die Z2-Werte der LAGA werden für Cd und Zn überschritten, sodass nach der Ausbaggerung nur eine Deponierung des Materials in Betracht kommt.

Die festgestellten Grenzwert- bzw. Prüfwertüberschreitungen bedeuten keine unmittelbare Gefährdung der Umwelt durch die kontaminierten Sedimente. Erst bei Veränderungen des pH-Wertes, des Redoxpotenzials oder bei Materialumlagerungen besteht insbesondere für die Sedimente des Harkortsees, aber auch des Stausees Echthausen die Besorgnis einer Umweltgefährdung und -schädigung.

## 8 Auswirkung von Umweltgesetzen auf die Entwicklung der Schadstofffrachten in den Untersuchungsgebieten

Die Bemühungen zur Verringerung der Umweltbelastungen gehen bis in die 1950er Jahre zurück. Zunächst wurde mit Spezialgesetzen versucht besonders offensichtliche Wasserverschmutzungen zu reduzieren (Detergentiengesetz), was auch relativ schnell Wirkung zeigte [REGIER 2002]. Maßnahmen zur Verbesserung der Gewässersituation wie z.B. die bessere Ausstattung der Kläranlagen in den 1950er Jahren führten, wenn überhaupt, lediglich bei den Nährstoffparametern zu einem leicht verringerten Anstieg der Einträge. Beispielsweise wurde die KA Vorhalle 1952 mit einer Tropfkörperanlage zur verbesserten

biologischen Abwasserreinigung ausgestattet. Eine Verringerung der Schwermetalle im Abwasser erfolgte jedoch nicht.

In Nordrhein-Westfalen überwogen in den 1960er Jahren zunächst die administrativen Bemühungen zur Reinhaltung der Luft. „1960 war kaum eine Industrieanlage in Betrieb, die den modernen Anforderungen des Immissionschutzes entsprach“ [MAS 1969]. Mit der Verabschiedung des LImSchG 1962 und Programmen zur Entstaubung der Industrieanlagen sowie der Umsetzung der TA Luft 1964 sollte versucht werden die Luftschadstoffe zu minimieren. Angesetzt wurde zunächst bei der Entstaubung der Industrieanlagen, die noch 1979 84% der Gesamtstaubmengen emittierten [MAGS 1979]. Das Programm zur Staubreduzierung für Thomas-Stahlkonverter führte u.a. 1967/68 zur Schließung des stahlproduzierenden Teils der Hasper Hütte, da eine Umrüstung wirtschaftlich nicht lohnend war [BEUTEL & HOBEIN 1998]. Dies entsprach jedoch nur einer Reduktion um 1% der Gesamtstaubmenge der Hütte. Bis 1969 waren durch dieses Programm nur noch 20% der ursprünglichen 54 Thomas-Stahlkonverter in NRW in Betrieb, was zu einem Absinken der Staubbelastung führte [MAS 1969]. Eine von den Behörden geforderte Entstaubung der Hasper Hütte auf Grundlage des Verbesserungsprogrammes der Landesregierung für Erzsinteranlagen wurde zum Jahr 1967 aufgrund der Wirtschaftsrezession noch nicht umgesetzt. Aber auch diese „in Aussicht“ gestellten Auflagen führten durch die zu erwartenden Investitionskosten zu einer Schwächung des Standortes. Die gesunkene Wettbewerbsfähigkeit verursachte die Schließung des Standortes, was zu einer starken Reduktion der Schwermetalleinträge nach 1968 führte. Eine Abschätzung des Anteils der Luftbelastung an der gesamten Schwermetallbelastung kann nicht erfolgen. Seit 1965 erfolgten Maßnahmen zur Entstaubung von Kupolöfen der Gießereien, die nach Feststellung der Gewerbeaufsichtsämter überwiegend ohne Filteranlagen arbeiteten. Die Luftemissionen der Gießereibetriebe betrugen im Vergleich zur Stahlindustrie aber nur 5% und waren damit regional von untergeordneter Bedeutung [MAS 1969]. Die gesamten Bemühungen konzentrierten sich auf eine Verringerung der Staub- und Schwefelemissionen. Grenzwerte für Schwermetalle wie Zn und Pb wurden erst mit der Novellierung der TA Luft im Jahr 1976 eingeführt. Die starke Schadstoffreduzierung erfolgte zwischen 1968 und 1975 demnach überwiegend aus wirtschaftsstrukturellen Gründen und wurde nur zu geringen Anteilen durch die Umweltgesetzgebung hervorgerufen.

Eine Verringerung des Bleigehaltes wurde durch die Einführung des Benzinbleigesetzes erreicht. Nachdem in den 1960er Jahren die Mineralölindustrie den Pb-Gehalt des Kraftstoffes von 0,3 auf 0,7 g/l gesteigert hatte, wurden durch die beiden Reduktionsschritte des Gesetzes die Konzentrationen 1972 auf 0,4 g/l und 1976 auf 0,15 g/l begrenzt [WEY 1982, HAGNER 1999]. Die Pb-Emissionen durch den Verkehr gingen daraufhin in diesen Jahren bundesweit stark zurück. Zeitgleich konnten zwar in allen Sedimenten der untersuchten Seen Verringerungen in den Pb-Einträgen festgestellt werden, im Falle des Urftsees war die Hauptursache hierfür allerdings die Verringerung der Verweilzeit des Wassers im Stauroom, während die Reduktion der Pb-Einträge in die beiden anderen Seen mit der Einstellung industrieller Produktionszweige (Harkortsee – Eisen- und Stahlindustrie, Echthausen – Bergwerk Ramsbeck) zusammenfiel. Die Einführung des bleifreien Benzins nach der Novellierung des Benzinbleigesetzes 1984 kann hingegen durch die Verringerung

des Pb in den Sedimenten des Stausee Echthausens und des Harkortsees Mitte der 1980er Jahre beobachtet werden. Nach 1984 gehen, gleichzeitig mit dem Rückgang der Verkaufszahlen für verbleites Benzin, die Bleieinträge stark zurück. Die Pb-Gehalte der Sedimente verringern sich zwischen 1985 und 1990 im Harkortsee um 37% und im Stausee Echthausen um 21%, während im gleichen Zeitraum die Pb-Emissionen durch den Verkehr um 57% zurückgingen [HAGNER 1999]. Dies deutet auf zusätzliche durch die Industrie verursachte Pb-Einträge in beide Stauseen hin.

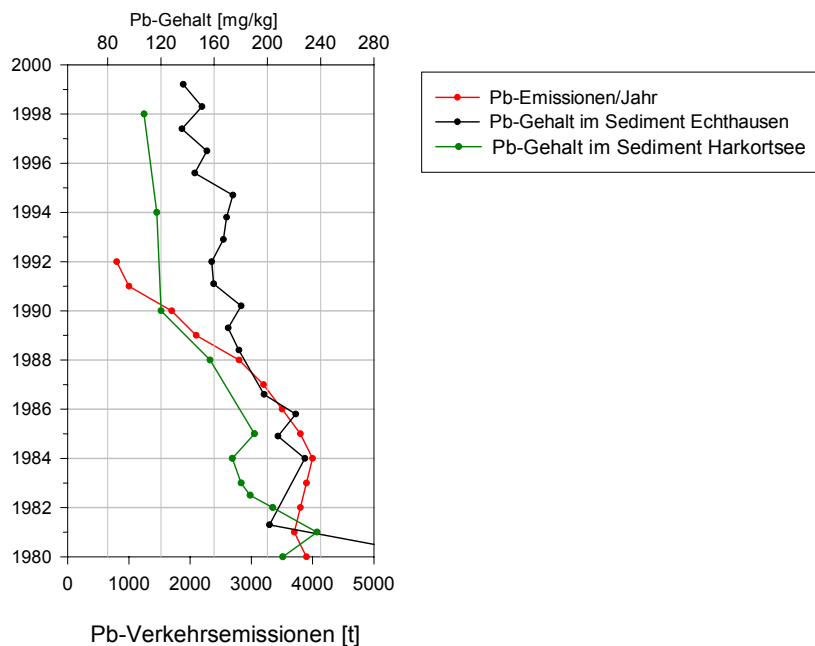


Abbildung 94: Verringerung der Pb-Einträge in die Stauseen Echthausen und Harkortsee durch Einführung bleifreien Benzins [HAGNER 1999]

Eine Verringerung von Schadstoffeinträgen in Gewässer durch gesetzliche Regelungen erfolgte zunächst durch die Änderungen des WHG und des AbwAG im Jahr 1976. Im ersten Jahr der Einführung einer Schadstoffabgabe führte das AbwAG bereits zu einer Reduzierung der Direkteinleitungen, wie die starke Verringerung der Einträge aller Parameter in den Harkortsee zeigte (Reduktion von Zn: 29%, Cu: 26%, Ni: 23%, Cd: 22%, Pb: 22%, As: 21%, Cr: 20%). Die VARTA AG leitete die stark Pb-, Cd- und Ni-haltigen Abwässer seit 1981 nur noch indirekt ein. Die weiteren Erhöhungen der Schadstoffabgabe nach 1981 reduzierte die Zahl der Direkteinleiter in Hagen von 59 im Jahr 1981 auf 48 Direkteinleiter 1983 [STADT HAGEN 1986].

In der Gemeinde Schleiden sanken die direkten Gewässereinleitungen sowohl industrieller als auch häuslicher Herkunft von 92.000 m<sup>3</sup> im Jahr 1979 auf 16.000 m<sup>3</sup> im Jahr 1981 und weiter bis auf 1000 m<sup>3</sup> im Jahr 1987 ab [DATEN LFS 2002]. Ein besonders hoher Rückgang ist für das Jahr 1980 und 1981 festzustellen. Im Urftsee wurde bereits seit 1979 ein Rückgang der Schwermetalleinträge festgestellt. Dieser verstärkte sich nach 1981/82 beträchtlich, was vermutlich auf die Verringerung der Direkteinleitungen und die Wirkung des Abwasserabgabengesetzes zurückzuführen ist.

Ein Teil des Rückgangs der Schwermetallkonzentrationen in den Sedimenten des Stausees Echthausen beruht sicherlich ebenfalls auf der Verringerung von Direkteinleitungen durch

die Industriebetriebe im Einzugsbereich. Eine Quantifizierung ist allerdings nicht möglich, da gleichzeitig aufgrund von rückläufigen Abwassermengen aus dem Bergwerk ein starker Rückgang der Konzentrationen aller Schwermetalle zu verzeichnen ist.

Das Abwasserabgabengesetz führte damit bereits im ersten Jahr der Abgabenerhebung zu einer signifikanten Reduktion der Gewässerbelastungen mit Schwermetallen. Jedoch vergingen zwischen den ersten Gesetzesentwürfen 1974 und der Erhebung der Abgabe 7 Jahre [WEY 1981, HONERT & RÜTTGERS 1993].

Die Änderungen des WHG im Jahr 1976 führten mit der Einführung des §7a WHG zur Formulierung von Mindeststandards für die Abwassereinleitungen. Eine Umsetzung im Landeswassergesetz erfolgte 1979. Bis 1986 erließ die Bundesregierung 46 Verwaltungsvorschriften zur Beschreibung der Mindeststandards für Direkteinleitungen [ZIMPEL et al. 1997]. Eine direkte Folge der Gesetzesänderung ist die Modernisierung der KA Vorhalle mit einer chemischen Reinigungsstufe. Die Novellierung des WHG sowie die Einführung der Abwasserverwaltungsvorschriften führten damit ebenfalls zu einer Reduzierung der Schadstofffrachten, die jedoch im Gegensatz zum Abwasserabgabengesetz nicht zu einer sofortigen Reduzierung führte. Die Ursachen sind unterschiedlicher Natur. Zunächst dauerte es im Durchschnitt 3 Jahre bis die Regelungen des Bundesrahmengesetzes in das nordrhein-westfälische LWG übernommen wurden [HONERT & RÜTTGERS]. Im Anschluss mussten für die verschiedenen Industriebranchen angepasste Verwaltungsvorschriften erarbeitet und in Kraft gesetzt werden. Je nach Betriebsgröße existierten zudem unterschiedliche Übergangsfristen, aufgrund der z.T. hohen Investitionen, die von den Betrieben aufgebracht werden müssen. Durch die Novellierung des WHG im Jahr 1986 wurden die Mindestanforderungen auch auf Indirekteinleiter ausgedehnt und in der Rahmenabwasserrichtlinie konkretisiert. Durch diese Maßnahme wurden die Schwermetallfrachten, die den Kläranlagen zugeführt wurden, deutlich verringert. Dies zeigt sich besonders eindrucksvoll am Beispiel der Kläranlage Vorhalle. Obwohl durch das Abwasserabgabengesetz eine Zunahme der Indirekteinleitungen der Industrie zu verzeichnen war, ging in der Kläranlage Hagen beispielsweise die Zn-Fracht zwischen 1980 und 1990 um 83% und die Cd-Fracht um 67% zurück [STADT HAGEN 1991b]. Die Verringerung ist eine direkte Folge durchgeführter Emissionsminderungsmaßnahmen in den einleitenden Betrieben, die zu einer signifikanten Verringerung der Schwermetallfracht im Abwasser führten.

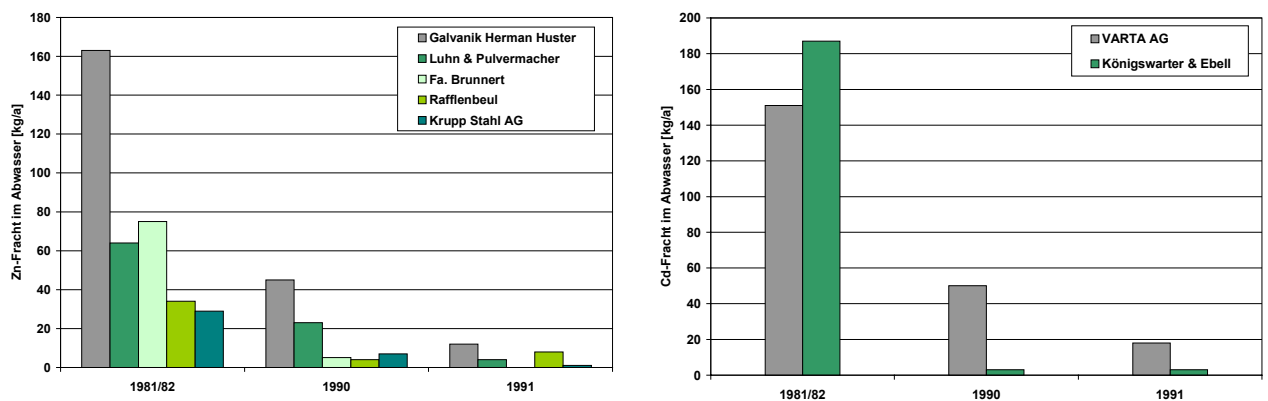


Abbildung 95: Entwicklung der der Zn- (links) und Cd-Frachten (rechts) im Abwasser verschiedener Hagerer Betriebe zwischen 1981 und 1991 [STADT HAGEN 1992]

Die Ausweitung der gesetzlichen Bestimmungen auf Indirekteinleiter konnten in den Sedimenten des Stausees Echthausen und des Harkortsees anhand einer deutlichen Verringerung der Schwermetallgehalte bis ins Jahr 1990 festgestellt werden. Die Sedimentkonzentrationen verringerten sich in beiden Seen zwischen 1986 und 1990 um 20% Zn, 25% Cd 19-25% Ni bzw. 14 – 30% Cu. Im Harkortsee verringerte sich der Chromgehalt um 23%, während er im gleichen Zeitraum im Stausee Echthausen geringfügig um 3% anstieg. Dieser Trend setzte sich abgeschwächt in den 1990er Jahren fort. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass auch die Erhöhung der Abwasserabgabe von 12 DM/Schadeneinheit 1981 auf 36 DM/Schadeneinheit 1985 eine Rolle hierbei spielte.

Eine sehr schnelle Verringerung der Phosphorgehalte in den Sedimenten konnte durch die Verschärfung des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes beobachtet werden. Die auf diesem Gesetz beruhende Phosphathöchstmengenverordnung führte zu einer sehr starken Absenkung der Phosphormengen in den Sedimenten der Jahre 1981 und 1984 und damit noch im gleichen Jahr ihres In-Kraft-Tretens. Im Urfsee wurde durch die beiden Reduktionsschritte der Phosphoreintrag um 42% (Stand 1980) verringert. Durch den anschließenden Ausbau der KA Schleiden 1987 wurden die in den See eingetragenen Phosphormengen um weitere 12% reduziert. Im Einzugsbereich des Harkortsees wurde zeitlich parallel zur Umsetzung der PHöchstMengV die KA Vorhalle ausgebaut. Beide Maßnahmen führten zu einer Reduzierung der Phosphoreinträge um 63% (Stand 1980). Die PhöchstMengV führte im Stausee Echthausen zu einer Verringerung des P-Eintrages von 11%. Eine zusätzliche Minderung um 17% erfolgte durch den Ausbau der KA Arnsberg und Neheim-Hüsten im Jahr 1994.

## 9 Zusammenfassung

Es wurden Sedimentprofile aus drei verschiedenen Stauseen Nordrhein-Westfalens auf die Veränderungen in ihren Schwermetall- und Metalloidgehalte seit 1945 hin untersucht. Bei den Seen handelte es sich um den weitgehend unbelasteten Urftsee im Naturpark Eifel – Hohes Venn sowie um die Ruhrstauseen Harkortsee bei Hagen und Echthausen westlich von Neheim-Hüsten. Die Ruhrstauseen wurden durch Erzbergbau (Echthausen) und durch Emissionen der Montan- und elektrotechnischen Industrie (Harkortsee) in den letzten 50 Jahren stark belastet. Mit diesen als Schadstoffarchiven fungierenden Sedimenten konnte nach radiometrischer und sedimentologischer Altersbestimmung und der Bestimmung der Haupt- und Spurenelementgehalte (K, Mg, Ca, Al, Si, Fe, Mn, P, S, Ag, As, Br, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, Sb, Tl, V, Zn) mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie eine zeitlich hochauflösende Belastungschronologie erstellt werden. Der Belastungsgrad wurde durch den Vergleich mit regionalen Hintergrundwerten sowie der Bestimmung von Belastungsindices nach MÜLLER 1979 ermittelt. Zusätzlich wurden die Schwermetallbindungsformen der Elemente As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn mittels eines achsstufigen sequentiellen Extraktionsverfahrens nach ZEIN & BRÜMMER (1995), modifiziert nach DÖLLING (1996) bestimmt. Mit Hilfe der Bindungsverteilungen konnten für fast alle Elemente Unterschiede zwischen anthropogen und geogen eingetragenen Schwermetallen beschrieben werden. Eine Prognose über die potenzielle Mobilisierbarkeit der Schwermetalle bei Milieuveränderungen, wie z.B. durch Ausbaggerung wurde ermöglicht.

Der Vergleich der Schwermetallgehaltveränderungen mit Produktions- und Umsatzzahlen emissionsrelevanter regionaler Industriezweige ermöglichte es, die Hauptbelastungsquellen zu identifizieren. Unter Berücksichtigung der Einführung wichtiger Umweltgesetze und Durchführungsverordnungen konnten die Zeiten, die bis zu einer merklichen Verbesserung der Umweltbelastungssituationen vergingen, abgeschätzt werden.

### **Veränderungen des Schwermetalleintrags seit 1945 – Eintragspfade und Belastungsursachen -Vergleich belasteter und unbelasteter Regionen**

Die Ergebnisse wiesen für die Sedimente der Stauseen Harkortsee und Echthausen eine sehr hohe Belastung aus. Der **Harkortsee** wurde dabei aufgrund der Kombination aus Einträgen der Schwerindustrie, des Verkehrs aus einem Ballungsraum und durch kommunale Einleitungen erheblich stärker belastet als der Stausee Echthausen. Eine Ausnahme bildeten Pb, As, Sb und Ag, die in höheren Konzentrationen im Stausee Echthausen gefunden wurden. Die Anreicherungen im Harkortseesediment waren im Vergleich zu den regionalen Hintergrundwerten besonders hoch bei Cd (67fach), Zn (22fach), Cu (26fach), Sn (23fach), P (20fach), Pb (11fach) und Tl (10fach). Alle untersuchten Schadelemente wiesen über 5 Jahrzehnte durchschnittlich mindestens einen Belastungsindex (nach MÜLLER 1979) von 3 (mäßig bis starke Belastung) auf. Ausgenommen hiervon waren lediglich V, Ba, Ni und As. Als Hauptquelle für die hohen Einträge an Cu, Cr, Zn, Fe, Mn, Ag, Sn, Sb, P und in



geringerem Umfang auch an Pb und Ni konnte eindeutig die Eisen- und Stahlindustrie der Region Hagen ermittelt werden, die über Luftemissionen und durch Einleitungen in Ennepe und Volme die Schwermetalle dem Harkortsee zuführte. Aufgrund hoher Übereinstimmung der Verläufe der Elementgehalte mit den Roheisenproduktionszahlen und den Umsatzzahlen der Eisen- und Stahlindustrie verliefen die Konzentrationskurven aller Elemente, mit Ausnahme von As, Sb und Tl, sehr ähnlich. Die Zeiträume wirtschaftlichen Wachstums sowie konjunkturelle Schwäche- und Rezessionsperioden konnten im Sediment mit einer hohen zeitlichen Auflösung von einem Jahr abgelesen werden. Die zeitlichen Belastungsschwerpunkte lagen zwischen 1955 und 1975 mit maximalen Einträgen im Jahr 1967/68, dem Jahr mit der höchsten Roheisenproduktion. Die konjunkturbedingte Schließung aller eisen- und stahlproduzierenden Betriebe in Hagen bis 1976 führte zu einer erheblichen Reduzierung aller Schwermetallkonzentrationen.

Als Hauptquelle für Cd sowie als weitere wichtige Quelle für Pb und Ni konnte ein großer Batterie- und Akkumulatorenhersteller an der Ennepe ermittelt werden. Ein Vergleich mit dessen Umsatzzahlen sowie Korrelationsanalysen der emittierten Elemente und auch die Ergebnisse von Sedimentuntersuchungen der Ennepe bestätigten diesen hochsignifikanten Zusammenhang. Die Einträge o.g. Elemente in den Harkortsee gingen mit der Einstellung der Abwassereinleitungen in die Ennepe durch diesen Betrieb 1981 stark zurück.

S, Sb, Pb und Zn wurden in den 1950er und 1960er Jahren zusätzlich durch überwiegende Verwendung von Steinkohle als Primärenergieträger über den Luftweg emittiert. Für As und war dies die Hauptemissionsquelle.

Pb wurde bis 1980 hauptsächlich durch industrielle Prozesse emittiert, die den Emissionsanteil durch den Verkehr überwogen. Nach der Verringerung des industriellen Bleieintrages nahm der Anteil des Verkehrs an den Emissionen zu, sodass die Minderungsmaßnahmen durch die Einführung des bleifreien Benzins 1984 im Sediment nachvollzogen werden konnten.

Mit Beginn der 1980er Jahre sind die Schwermetallgehalte der Sedimente des Harkortsees weitgehend von den Veränderungen der Wirtschaftslage entkoppelt und werden seitdem durch Maßnahmen der Umweltgesetzgebung gesteuert.

Die Sedimente des **Stausees Echthausen** erwiesen sich mit stark erhöhten Anreicherungsfaktoren für Pb (32fach), Cd (26fach), Zn (16fach), Tl (17fach) und Sn (10fach) als hoch belastet. Die Zeiträume höchster Belastung reichten vom Beginn der 1950er Jahre bis 1980. Maximale Einträgen wurden in den 1960er und 1970er Jahren erreicht. Ausgenommen hiervon waren Ba, Cu und As. Als Hauptursache dieser Schadstoffbelastungen konnte zum überwiegenden Anteil der Betrieb des 55 km ruhraufwärts gelegenen Erzbergwerks in Ramsbeck ausgemacht werden. Die Pb- und Zn-Konzentrationsverläufe sowie die Gehalte der mit ihnen korrelierenden Schwermetalle wiesen eine große Übereinstimmung mit den Produktionszahlen des Bergbaubetriebes auf. Mit Beendigung des Erzabbaus 1974 bzw. mit der Beendigung der vermuteten Einleitung von Sumpfungsäwässern 1979 war ein sehr starker Rückgang der Konzentrationen aller untersuchten Schwermetalle verbunden. Die Konzentrationen fielen um bis zu 80% des Maximaleintrages.

Die Cu-, As- und Ba- Einträge erreichten im Gegensatz zu allen anderen Elementen bereits zu Beginn der 1950er Jahre ihre Maximalwerte. Diese Einträge sind ebenfalls im Zusammenhang mit dem Bergbaubetrieb Ramsbeck zu sehen; möglicherweise kommen aber auch zusätzliche Quellen des historischen Bergbaus im Bereich der Röhr als Ursache in Betracht.

In den nachfolgenden Jahren wurden die Einträge durch metallverarbeitende Industriebetriebe (u.a. Galvanikbetriebe) im Raum Neheim-Hüsten und Oeventrop sowie durch kommunale Abwässer bestimmt. Der Eintrag von Pb nach 1980 konnte weitgehend dem Straßenverkehr zugeordnet werden. Seit Mitte der 1980er Jahre sind die Schwermetalleinträge durch die Umsetzung von Umweltschutzmaßnahmen und den Kläranlagenausbau weiter rückläufig.

Mit der Bohrung **Urfsee** konnten nur Sedimente zwischen 1964 und 1999 erfasst werden. Die Seesedimente waren im Vergleich zu den beiden stark anthropogen beeinträchtigten Ruhrstauseen erheblich geringer belastet. Lediglich für Pb (16fach) und Cd (14fach) konnte eine starke Anreicherung der Sedimente festgestellt werden. Die Schwermetalle wurden dem Urfsee bis 1978 hauptsächlich durch Abwässer aus dem Bergbaugebiet bei Kall-Keldenich zugetragen. Möglicherweise entstammten sie aber auch Haldensickerwässern aus dem historischen Bergbaugebiet Rescheid. Einträge durch die wenigen vorhandenen metallverarbeitenden Industriebetriebe an der Olef waren hingegen ohne Bedeutung. Nach Einstellung der Einleitungen und dem In-Kraft-Treten des Abwasserabgabengesetzes 1981 fielen die Schwermetalleinträge mit Ausnahme von Cr stark ab. Die Interpretation der Konzentrationsverläufe wurde durch die Störung des Sedimentationsgeschehens aufgrund starker Wasserstandsveränderungen infolge von Reparaturarbeiten an der Staumauer in den Jahren 1964, 1974-1976 und 1995 erschwert.

In die Stauseen Echthausen und Harkort wurden alle Schadstoffe überwiegend über den Wasserpfad eingetragen (mindestens 98%). Eine exakte Bilanzierung ist für den Urfsee nicht möglich gewesen, aber auch hier überwog der Eintrag über den Wasserpfad.

### **Differenzierung anthropogener und geogener Einträge mit Hilfe der Bindungsformen**

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden nicht nur Veränderungen der Schadstoffgesamtgehalte in den belasteten Ruhrstauseen festgestellt, sondern darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Zu- bzw. Abnahme der anthropogen bedingten Eintragsmengen an Schwermetallen zu signifikanten Veränderungen der Schwermetallbindungsformen führte und die potenzielle Mobilisierbarkeit anthropogen verursachter Schwermetalleinträge überdurchschnittlich anwuchs.

Die anthropogen verursachten Einträge von Cd, Ni und Zn wurden überwiegend adsorptiv gebunden und waren damit leicht mobilisier- und umweltverfügbar. Die Anteile an der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion korrelierten daher eng mit der Zunahme der anthropogenen Schwermetalleinträge. Bei einem Rückgang der anthropogenen Einträge erfolgte die Fixierung zu größeren Anteilen in stabileren Bindungen (an Silikate oder

Eisenoxide). In Sedimenten mit einem hohen geogenen Cd-Anteil konnte dieses ansonsten sehr mobile Element sogar bis zu 85 % in der stabilen residualen Fraktion gefunden werden. Chrom wurde in der Untersuchung hauptsächlich in der residualen Fraktion (Bindung in Silikaten oder als schwerlösliche Chromoxide) oder an amorphe Eisenoxide gebunden gefunden. Letztere Bindungsform kann als deutlicher Hinweis auf anthropogen verursachte Einträge gewertet werden. Besonders hohe Anteile dieser Cr-Bindungsart konnten in den 1960er Jahren in den Sedimenten des Harkortsees gefunden werden.

Die Veränderungen der Cu-Bindungen waren in den verschiedenen Sedimenten sehr unterschiedlich und konnten nicht vereinheitlicht werden. Je nach Probennahmeort wurde Cu in stärker belasteten Sedimenten verstärkt an Sulfide, im Residual oder an die organische Fraktion gebunden gefunden. Die Untersuchung zeigte, dass die Bindung an Sulfide dabei durch den Schwefelgesamtgehalt, den Kupfergehalt sowie den pH-Wert und das Redoxpotenzial gesteuert wurde. Im Falle von besonders hohen Cu-Anreicherungen, wie sie im Harkortsee auftraten, war Cu mit einem Bindungsanteil von ca. 15% in den mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktionen in verstärktem Maße umweltverfügbar gebunden.

Blei wurde bei insgesamt hohen anthropogenen Einträgen ebenfalls stärker in der mobilen und der leicht nachlieferbaren Fraktion fixiert. In den hoch belasteten Sedimenten des Stausees Echthausen waren bis zu 35% in diesen beiden Fraktionen gebunden. Blei aus geogener Herkunft wurde hingegen stärker an die organische oder silikatisch residuale Fraktion gebunden.

Die Bindung des As erfolgte in den Sedimenten, insbesondere im Harkortsee, größtenteils an die organische Fraktion. Ähnlich wie bei Cu waren die As-Bindungen auch auf viele Bindungspartner verteilt, sodass keine einheitliche Aussage über das Bindungsverhalten von As getroffen werden konnte.

### **Einflüsse des Strukturwandels und administrativer Maßnahmen – Reaktionszeiten des Systems**

Mit dieser Arbeit konnten am Beispiel der hochbelasteten Ruhrstauseen die engen Zusammenhänge zwischen der Schadstoffbelastung von Gewässern und dem Wirtschaftswachstum bis in die 1970er Jahre dargestellt werden. Die Metalle wurden in den 1950er bis 1970er Jahren nicht nur in stark umweltbelastenden Größenordnungen in die Seen eingetragen, sie waren zusätzlich auch noch besonders leicht mobilisierbar. Insbesondere bei Veränderungen des Milieus, z.B. durch Ausbaggerungsarbeiten oder durch pH-Wert- bzw. Redoxpotenzial-Änderungen geht von diesen belasteten Sedimenten somit eine langfristige Gefährdung der Umwelt aus.

Weiterhin konnten die positiven Veränderungen in der Umweltsituation an allen untersuchten Standorten seit den 1970er Jahren nachgewiesen werden. Im Harkortsee gingen die Schwermetallgehalte zwischen 70 und 90%, im Stausee Echthausen um 60 bis 90% und im geringer belasteten Urftsee um 30 bis 75% zurück.

Den größten Anteil an der Verbesserung der Umweltsituation hatte dabei der Strukturwandel mit den daraus resultierenden Schließungen von Produktionsstätten.

Das Greifen der gesetzlichen Maßnahmen zur Verbesserung der Gewässersituation konnte allerdings erst Ende der 1970er Jahre festgestellt werden. Mit der Novellierung des Wasserhaushaltsgesetzes und der Einführung von Mindeststandards für Direkteinleitungen wurden öffentliche und gewerbliche Abwasserentsorger zu Investition in Abwasserreinigungsanlagen gezwungen, was zu einer stetigen Verbesserung der Gewässergüte führte. Da zunächst branchenspezifische Abwasserverwaltungsvorschriften erlassen und noch Übergangsfristen eingeräumt wurden, wurden die Verbesserungen erst im Laufe von ca. 5 bis 10 Jahren deutlich. Gleiches gilt für die Novellierung des WHG 1986 zur Einführung von Mindeststandards für Indirekteinleiter.

Erheblich schnellere Erfolge bei der Reduktion der Schadstoffeinträge wurden mit Umweltgesetzen erzielt, die entweder Grenzwerte für den Schadstoffgehalt von Produkten festlegten oder über eine Schadstoffabgabe eine wirtschaftliche Lenkungsfunktion ausübten. Hier konnten erhebliche Verringerungen in den Schadstofffrachten innerhalb eines Jahres beobachtet werden. Zur ersten Gruppe gehört z.B. das Wasch- und Reinigungsmittelgesetz, welches 1981 und 1984 zu einer Verringerung des Phosphoreintrages in den Harkortsee von 63% und in den Urftsee von 42% führte.

Parallel zur Verringerung des Pb-Gehaltes im Benzin 1971 und 1976 wurden auch in den untersuchten Stauseen starke Verringerungen der Pb-Gehalte festgestellt, die aber überwiegend durch regionale Veränderungen hervorgerufen wurden. Die Auswirkungen des Benzinbleigesetzes wurden somit überdeckt und konnten nicht im Sediment eindeutig nachvollzogen werden.

Die Verringerung des Pb-Gehaltes durch Einführung des bleifreien Benzins konnte hingegen in den Sedimenten des Harkortsees und des Stausees Echthausen noch im gleichen Jahr festgestellt werden.

Zur zweiten Gruppe der Umweltgesetze gehört das Abwasserabgabengesetz, das Direkteinleiter 1981 zum ersten Mal mit einer Abwasserabgabe belastete. Die Schwermetalleinträge in den Harkortsee gingen daraufhin bereits im ersten Jahr um ca. 20-30 % zurück. Einer der größten Direkteinleiter der Stadt Hagen, die VARTA Batteriefabrik, beendete in diesem Jahr die Direkteinleitung in die Ennepe vollständig.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich Sedimente aus Durchflusstauseen sehr gut als Schadstoffarchive eignen. Sie geben gesichert Auskunft über die Geschichte der Belastungssituationen ihrer näheren und weiteren Umgebung und könnten in Zukunft vermehrt zur wissenschaftlichen Aufarbeitung der Umweltgeschichte der Bundesrepublik Deutschland herangezogen werden.

## 10 Literatur

- Abelshauser, W. (1984): Der Ruhrkohlenbergbau seit 1945, C. H. Beck, München
- Abelshauser, W. (1983): Wirtschaftsgeschichte der Bundesrepublik Deutschland 1945 – 1980, Suhrkamp Verlag, Frankfurt/ Main
- Allan, R.J.; Mudroch, A., Munawar, M. (Hrsg.) (1983): The Niagara River - Lake Ontario pollution problem, J. Great Lakes Res., 9, 109-340
- Alloway, B.(Hrsg.) (1999): Schwermetalle in Böden, Springer Verlag, Berlin
- Bauer, G.; Ebert, A; Hesemann, J.; von Kamp, H.; Müller, D.; Pietzner, H.; Podufal, P. Scherp, A.; Wellner, F.W. (1979): Die Blei-Zink-Erzlagerstätte von Ramsbeck und Umgebung, Geol. Jb. D33, 1-377, Hannover
- Bachmann, G.; Bannick C., Claus G.; Giese, E. (1998): Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Bartels, C.; Steffens, G. (1996): Mittelalterliche und frühzeitliche Bleigewinnung im Sauerland, in: Westf. Schieferbergbaumuseum (Hrsg.) (1996): Bergbau im Sauerland, Grobbel Verlag, Schmallenberg
- Baumgartner, P.; Schneider, J.; Claes, M.; Kersting, G.; Müller, J.; Sturm, M. (1984): Limnologische Untersuchung Traunsee – Traun, Bericht Nr. 12, Amt der oberösterreichischen Landesregierung, Linz
- BAnz. (1993): Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen - TA Siedlungsabfall vom 14. Mai 1993, Bundesanzeiger S. 4969ff und Beilage
- BfS (1994): Datenreport 1994 – Zahlen und Fakten über die Bundesrepublik Deutschland, Schriftenreihe 325, Bundeszentrale für politische Bildung, Bonn
- BGBI. (1999): Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) BGBI. I, 1554
- BGBI. (1998): Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG) vom 17.03.1998, BGBI., I, Nr.16, 502-510
- BGBI. (1992): Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15.04.1992, BGBI. I,912-916
- BGBI. (1990): Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz - AbwAG) vom 6.11.1990, BGBI., I, 1453ff.
- BGBI. (1986): Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (WHG) i.d.F. der Bekanntmachung vom 23.09.1986, BGBI. I, S.1529ff.
- BGBI. (1987): Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Wasch-und Reinigungsmittelgesetz - WRMG) i. d. F. der Bekanntmachung vom 5.03.1987, BGBI. I, 875ff.
- Bertin, C.; Bourg, A. C. M. (1995): Trends in the heavy metall content (Cd, Pb, Zn) of river sediments in the drainage basin of smelting activities, Wat. Res., Vol. 29, No7, 1729-1736

- Beutel, U.; Hobein, D. (1998): Chronologie zur Geschichte der Hasper Hütte, in: Bockermann, D. (Hrsg.) (1998): Hasper Gold - Ein Lesebuch zur Geschichte der Hasper Hütte, Lesezeichen Verlag, Hagen
- Bezirksregierung Arnsberg (1998): Planfeststellungsbeschluss vom 1. April 1998 zur Ausbaggerung des Harkortsees und zur Ablagerung der Sedimente, 108 S., 52.5.2.2-914.3/83 54.2.80.01
- BGR (2002): Geochemischer Atlas 1985, CD-ROM, BGR 2002, Hannover
- Block, J.; Bartels, U. (1985): Ergebnisse der Schadstoffdepositionsmessung in Waldökosystemen in den Messjahren 1981/82 und 1982/83, Forschung und Beratung, C39
- Brack, K.; Stevens, R., L. (2001): Historical pollution trends in a disturbed, estuarine sedimentary environment, SW Sweden, Env. Geol., 40, 1017-1029
- Brandt, Willy (1990): Erinnerungen, 4. Aufl., Propyläen, Frankfurt/ Main
- Broekaert, J.A.C., Jabukowski, N. (1994): Analytische Atomspektrometrie, Nachr. Chem. Tech. Lab., 42, M1-M8,,
- Brüggemeier, F. J. (1999): Umweltgeschichte in: Faulenbauch, B. & Jelich, F.J. (Hrsg.) (1999): Literaturwegweiser zur Geschichte an Ruhr und Emscher, Essen
- Brummer G.W. (1986): The Importance of chemical speciation in environmental processes, Springer Verlag, Berlin
- Callender, E.; Rice, K., C. (2000): The urban environmental gradient: Anthropogenic influences on the spatial and temporal distributions of lead and zinc in sediments, Env. Sc. Tec. Vol.34, No.2, 232-238
- Calmano, W. (Hrsg.) (2001): Untersuchung und Bewertung von Sedimenten, ökologische und chemische Testmethoden, Springer Verlag
- Clausen, C. D.; von Kamp, H.; Koch, M.; Kühn-Velten, H.; Leuteritz, K.; Müller, H.; Thome, K. N.; Vogler, H. (1981): Erläuterungen zu Blatt C 4714 der geologischen Karte von Nordrhein-Westfalen 1:100000, Krefeld
- Corsi, A.C.; Landim, P.M.B. (2001): Fluvial transport of lead, zinc, and copper contents in polluted mining regions, Environm. Geol., Seiten??
- Cremer, S. (1986): Entwicklung von Methoden zur differenzierten Extraktion reduzierter Elemente, Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, 1986, unveröffentlicht
- Cullen, W. R.; Reimer, K. J. (1989): Arsenic speciation in the environment, Chem. Rev. 89, 713-764
- Davison, W.; Grime, G.W.; Morgan J. A. W.; Clarke, K. (1991): Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution, Nature 352, 232-325
- Decken, O. (1992): Ökologische Wasserwirtschaft am Beispiel der Stadt Hagen, Diplomarbeit am Fachbereich Raumplanung der Universität Dortmund, unveröffentlicht
- Deißmann, G. (1996): Verteilung und Herkunft von Schwermetallen in Waldböden der Nordeifel, Aachener Geowissenschaftliche Beiträge, Band 18, Verlag der Augustinus Buchhandlung, Aachen
- Der Sachverständigenrat der Bundesregierung für Umweltfragen (1994): Umweltgutachten 1994 - Für eine dauerhaft-umweltgerechte Entwicklung, Metzler-Poeschel, Stuttgart

- DIN (1997): DIN ISO 10390, 05.97: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des pH Wertes
- Dölling, M. (1995): Bindungsformen und Mobilität ausgewählter Schwermetalle in Abhängigkeit des Verwitterungsgrades aufgehaldeter Ton-, Silt- und Sandsteine (Berge) des Oberkarbons, Dissertation an der Universität-Gesamthochschule Essen
- Engelhardt, D.; Senger, G.; Spillecke, H.; Treunert, E., 1993, Abwasserrecht Abwassertechnik,, VDI Verlag
- Eickelpasch, D.; Henkel, S.; Johann, H. P. Phillip, J.; Theobald, W. (1980): Umweltschutz in der Eisen- und Stahlindustrie, Erfolge und Kosten, Stahl und Eisen 100 (6), 260-270
- Erlenkeuser, H.; Suess, E.; Willkomm, H. (1974): Industrialization affects heavy metal and carbon isotoppe concentration in recent Baltic Sea sediments, Geochim. Cosmochim. Acta 38, 823-842
- Fifield, F. W., Kealey, D. (1990): Analytical Chemistry, Blackie Academic & Professional, London
- Förstner, U.; Calmano, W.; Ahlf, W. (1999): Sedimente als Schadstoffsinken und -quellen: Gedächtnis, Schutzgut, Zeitbombe, Endlager in: Frimmel, F. H. (Hrsg.): Wasser und Gewässer, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Förstner, U. (1989): Contaminated Sediments, Lecture Notes in Earth Sciences, Vol.21, Springer, Berlin
- Förstner, U. (1983): Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit, Fresenius Z. Anal. Chem. 316, 604-611
- Förstner, U., Calmano, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Bagger-schlämmen, Vom Wasser, 59, 83-92
- Förstner, U.; Müller, G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung, Springer Verlag, Berlin
- Frank, R.; Holdrinet, M.; Braun, H.E.; Thomas, R.L.; Kemp, A.L.W.; Jaquet, J.M. (1977): Organochlorine insecticides and PCBs in sediments of Lake St. Clair (1970 and 1974) and Lake Erie, Sci. Total Environ., 8, 205-227
- Friedrich, R. (1996): Über den Kupferbergbau Justenberg in Sundern-Hagen in: Westf. Schieferbergbaumuseum (Hrsg.) (1996): Bergbau im Sauerland, Grobbel Verlag, Schmallenberg
- Garbe-Schönberg, C. D.; Zeiler, M.; Stoffers, P. (1997): Geochemische Stoffkreisläufe in Binnenseen: Akkumulation versus Remobilisierung von Spurenelementen in: Matschullat, J.; Tobschall, H. J.; Voigt, H. J. (Hrsg.) (1997): Geochemie und Umwelt, Springer Verlag, Berlin
- Gibbs, R. J. (1973): Mechanisms of Trace metal transport in rivers, Science, 180, 71-73
- Gilhaus, U. (1998): Schall und Rauch - Zur Umweltbelastung durch die Hasper Hütte (1945 – 1979) in: Bockermann, D. (Hrsg.) (1998): Hasper Gold, Ein Lesebuch zur Geschichte der Hasper Hütte, Lesezeichen Verlag, Hagen
- Gilhaus, U. (1995): Schmerzenskinder der Industrie – Umweltverschmutzung, Umweltpolitik und sozialer Protest im Industriezeitalter in Westfalen 1845-1914, \_Schöningh Verlag, Paderborn

- Glässer, E. (1978): Die naturräumlichen Einheiten auf Blatt 122/123 Köln-Aachen, Bundesforschungsanstalt für Landeskunde und Raumplanung, Bonn
- Gorißen, S. (2001): Ein vergessenes Revier – Eisenerzbergbau und Eisenhüttenwesen im Herzogtum Westfalen im 18. Jahrhundert, in: Ellerbrock, K. P.; Bessler-Worbs, T. (Hrsg.) (2001): Wirtschaft und Gesellschaft im südöstlichen Westfalen
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A.(1990): Chemie der Elemente, Verlag Chemie, Weinheim
- Grooth, P. (1971): Untersuchungen über einige Spurenelemente in Seen, Arch. Hydrobiol. 68, 305-374
- Grosch, S. (1990): Der atmosphärische Gesamteintrag auf natürlichen Oberflächen unter besonderer Berücksichtigung der trockenen Deposition in Waldgebieten, Berichte des Instituts für Meteorologie und Geophysik des Universität Frankfurt/Main, 83, 123S.
- Haberer, K. (1968): Ergebnisse spurenanalytischer Untersuchungen an Fließgewässern in Süddeutschland, Vom Wasser, 35, 62-65
- Hagener Heimatbund e.V. (Hrsg.) (1980): Die Lennegemeinden, Verlag Schröder GmbH, Hagen
- Hagner, C. (1999): Historical review of european gasoline lead content regulations and their impact on german industrial markets, GKSS 99/E30 Forschungszentrum Geesthacht, Geesthacht
- Hagner, C. (2000): Regional and long term patterns of lead concentrations in fluvial, marine and terrestrial systems and humans in europe, GKSS 2000/17, Forschungszentrum Geesthacht, Geesthacht
- Hartje, V. J. (1985): Environmental product regulation and innovation: Limiting phosphates in detergents in Germany, Internationales Institut für Umwelt und Gesellschaft (IIUG), Berlin
- Hawkes, H. E. ; Webb, J. S. (1962): Geochemistry in mineral exploration, Harper & Row, New York
- Heinrichsbauer, A. (1936): Die Wasserwirtschaft im Rheinisch-Westfälischen Industriegebiet, Glückauf-Verlag, Essen
- Hellmann, H (1970a): Die Absorption von Schwermetallen an den Schwebstoffen des Rheinwassers (ein Nachtrag), Deutsche Gewässerkundl. Mitt. 14, 42-47
- Hellmann, H (1970b): Die Charakterisierung von Sedimenten auf Grund ihres Gehaltes an Spurenmetallen, Deutsche Gewässerkundl. Mitt. 14, 160-164
- Henningsen, D. Katzung, G. (1998): Einführung in die Geologie Deutschlands, Enke Verlag, Stuttgart
- Hildenbrand, H. (1970): Die strukturelle Entwicklung von Wirtschaft und Bevölkerung im Stadtkreis Hagen von 1945 bis 1967, Schriftenreihe der Harkort-Gesellschaft e.V., Hagen, v. d. Linnepe Verlag, Hagen
- Hindel, R., Fleige, H.(1991): Schwermetalle in Böden der Bundesrepublik Deutschland - geogene und anthropogene Anteile – Umweltbundesamt 1991, Berlin
- Hirner, A. V. (1991): Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods, Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 46, 77-85



- Hirner, A. V.; Rehage, He.; Sulkowski, M. (2000): Umweltgeochemie, Steinkopf Verlag, Darmstadt
- Höck, G. (1978): Schwermetalle in Wasser und Sediment der Ruhr, Dissertation Universität Münster 1978
- Honert, S.; Rüttgers, J. (1993): Landeswassergesetz Nordrhein-Westfalen - Kommentar, 3. überarbeitete Aufl., Deutscher Gemeindeverlag, Köln
- Hornburg, V. & Luer, B. (1999): Vergleich zwischen Total- und königswasserextrahierbaren Elementgehalten in natürlichen Böden und Sedimenten, J. Plant Nutr. Soil Sci. 162, 131-137,,
- Huisman, D. J., Vermeulen, F. J. H., Baker, J. (1997): A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands, Journal of Geochemical Exploration, 59, 163-174
- Imboden, D. M.; Tschopp, J.; Stumm, W. (1980): Die Rekonstruktion früherer Stofffrachten in einem See mittels Sedimentuntersuchungen, Schweiz. Z. Hydrol. 42,1-14
- Imhoff, K. R. (1990): Flußsedimente - Ausbaggerung der Ruhrstauseen, Wasser und Boden, 10, 649-655
- Institut Fresenius (1984): Abwassertechnologie, Springer Verlag, Berlin
- Irgolic, K. J. (1994): Arsen: Bindungsformen in Böden, löslichkeitsbestimmende Faktoren, Erfassung aktuell gelöster und mobilisierbare Anteile, Dechema: Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium, Eigenverlag
- Jänicke, M.; Weidner, H. (Hrsg.) (1997): National Environmental Policies, Springer, Berlin
- Jäger, W. (1996): Der Niedergang der Eisen- und Stahlindustrie in der Stadt Hagen, in: Brandt, P.; Hobein, B. (Hrsg) (1996): Beiträge zur Geschichte der Stadt Hagen, Klartext Verlag, Essen
- Janssen, J., Laatz, W. (1994): Statistische Datenanalyse mit SPSS für Windows, Springer Verlag, Berlin
- Jüttner, I.; Henkelmann, B.; Schramm, K.-W.; Steinberg, C.; Winkler, R.; Kettrup, A. (1997): Occurrence of PCDD/F in dated lake sediments of the black forest, south-western Germany, Environ. Sci. Technol., 806-812, 31, American Chemical Society
- Jüttner, I.; Steinberg, C.; Kettrup, A. (1996): Versauerung ausgewählter Seen im Nordschwarzwald, Projekt angewandte Ökologie, 15, Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg
- Kersten, M.; Förstner, U.; Calmano, W.; Ahlf, W. (1985): Freisetzung von Metallen bei der Oxidation von Schlämmen - umweltchemische Aspekte der Baggergutdeponierung, Vom Wasser, 65, 21-35
- Klinnhammer, P. (1928): Heimatbuch des Kreises Schleiden - ein Schul- und Volksbuch, Verlag Julius Belz, Langensalza
- Knapp, G. (1978): Erläuterungen zur geologischen Karte der nördlichen Eifel 1:100000, Krefeld

- Klös, H.; Schoch, C. (1993a): Historische Entwicklung einer Sedimentbelastung: Gedächtnis einer Industrieregion, *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 21, 32-37
- Klös, H.; Schoch, C. (1993b): Einfache Methoden zur Radiodatierung limnischer Sedimente, *Z. Umweltchem. Ökotox.* 5 (1), 2-6
- Klopp, R. (1999): Kommunales Abwasser und seine Behandlung, in: Frimmel, F. H. (Hrsg.) (1999): *Wasser und Gewässer*, Springer Verlag, Berlin
- Koch, D.; Gruppe, M. (1993): Mobilität von Schwermetallen geogener/anthropogener Herkunft, *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 72, 358-388
- Köllmann, W. (1969): Die strukturelle Entwicklung des südwestfälischen Wirtschaftsraumes 1945-1967, v.d.Linnepe Verlag, Hagen
- Kummert, R.; Stumm, W. (1988): *Gewässer als Ökosysteme - Grundlagen des Gewässerschutzes*, B.G.Teubner, Stuttgart
- Kuttler, W.; Ecker, F.-J. (1990): Trockene, nasse und feuchte Deposition ausgewählter Schwermetalle, Rheinisch-Westf. Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH Probleme der öffentlichen Wasserversorgung mit metallischen Spurenstoffen, 5. Mühlheimer Wassertechnisches Seminar, 6. Dez. 1990
- KVR (1994): *Zahlenspiegel Ruhrgebiet*, Essen
- LÖBF (2002): *LÖBF Mitteilungen*, Nr. 2, S.4, Recklinghausen
- LUA (2002a) *Gewässergütebericht 2001*, Essen
- LUA (2002b): [www.lua.nrw.de/wasser/gewkart/imap.html](http://www.lua.nrw.de/wasser/gewkart/imap.html)
- LUA (2001): *Gewässergütebericht 2000*, Essen
- LUA (1997): *Jahresbericht 1997*, Essen
- LAWA (1990): *Limnologie und Bedeutung ausgewählter Talsperren in der Bundesrepublik Deutschland*, Woeste Druck Verlag, Essen
- Lee, D. S.; Garland, J. A.; Fox A., A. (1994): Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom, *Atmos. Environ.* 28, 2691-2713
- Leipe, T.; Neumann, T., Emeis, K-C. (1995): Schwermetallverteilung in holozänen Ostseesedimenten, *Geowiss.* 13, 470-478
- Linder, A., Berchtold, W., 1979, *Elementare statistische Methoden*, Birkhäuser Verlag Basel
- Löcken, M. (1998): Die Hasper Hütte im Umfeld der westfälischen Eisen- und Stahlindustrie in: Bockermann, D. (Hrsg.) (1998): *Hasper Gold, Ein Lesebuch zur Geschichte der Hasper Hütte*, Lesezeichen Verlag Hagen
- Lopez-Sanchez, J. F. (1993): Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol.51, 113-121
- Maier, H.; Dahl, P.; Gutberlet, H.; Diekmann, A. (1992): Schwermetalle in kohlebefeuechten Kraftwerken, *VGB Kraftwerkstechnik* 72, 439-443
- Marques, M.J.; Martinez-Conde, E.; Rovira, J.V.; Ordonez, S. (2001): Heavy metals pollution of aquatic ecosystems in the vicinity of a recently closed underground lead-zinc mine (Basque Country, Spain), *Environm. Geol.*, 40, 1125-1137

- Matschullat, J.; Niehoff, N.; Pärtge, K.H. (1992): Bergbau- und Zivilisationsgeschichte des Harzes am Beispiel eines Auelehmpfils der Oker (Niedersachsen). *Neue Bergbautechnik* 22: 322-326
- Matschullat, J.; Schneider, J.; Ratmeyer, V. (1994): Stauseen und Stauteiche als Sediment- und Elementfallen, in: Matschullat, J. (1994): *Geowissenschaften und Umwelt*, Springer Verlag, Berlin
- Mederer, J. (1999): Arsen-Hintergrundwerte von Gesteinen und Böden, Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Heft 6
- Mertens, J. (2000): Anreicherungen und Bindungsformen geogener Arsen- und Schwermetallbelastungen glaukonitreicher Kreidesedimente im mittleren Ruhrgebiet, Diplomarbeit Universität-Gesamthochschule Essen, unveröffentlicht
- MAS (Hrsg.) (1969) *Reinhaltung der Luft in Nordrhein Westfalen*, Verlag für Wirtschaft und Verwaltung Wingen, Essen
- MAGS (Hrsg.) (1978): *Luftreinhalteplanung Ruhrgebiet Ost 1979-1983*, Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Soziales NRW, Düsseldorf
- Meyer, W. (1988): *Die Geologie der Eifel*, Schweizerbarth, Stuttgart
- Monna, F.; Dominik, J.; Loizeau, J.L.; Pardos, M.; Arpagaus, P. (1999): Origin and evolution of pb in sediments of Lake Geneva (Switzerland-France). Establishing a stable Pb-record., *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2850-2857
- Müller, G. (1997): Nur noch geringer Eintrag anthropogener Schwermetalle in den Bodensee - neue Daten zur Entwicklung der Belastung der Sedimente, *Naturwissenschaften*, 84, 37-38
- Müller, G. (1981): Heavy metals and other pollutants in the environment. A chronology based on the analysis of dated sediments, in: *Proc. Int. Conf.: Heavy metals in the environment*, Amsterdam, ed. W.H.O. Ernst, 12-17, Edingburg
- Müller, G. (1979): Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971, *Umschau* 79, 778-783
- Müller, G. (1963): Die rezenten Sedimente im Obersee des Bodensees, *Naturwissenschaften* 50, 365
- Müller, J.; Ruppert, H.; Muramatsu, Y; Schneider, J. (2000): Reservoir sediments - a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany), *Env. Geol.*, 39, (12), 1341-1351
- MURL (2000): *Grundwasserbericht Nordrhein-Westfalen 2000*, CD-ROM, Düsseldorf
- MURL (1991): *Allgemeine Güteanforderungen an Fließgewässer*, Runderlass des Ministeriums für Raumordnung und Landwirtschaft NRW v. 14.051991
- MURL (1989): *Luftreinhaltung in Nordrhein-Westfalen - Eine Erfolgsbilanz der Luftreinhalteplanung 1975-1988*, Düsseldorf
- MURL 1986 (Hrsg): *Luftreinhalteplan Ruhrgebiet Ost - 1.Fortschreibung- 1986-1990*, Düsseldorf
- Naturschutzzentrum Märkischer Kreis (Hrsg.) (1998): *Die Ruhr - elf flussbiologische Exkursionen*, M. Galunder Verlag, Wiehl

- Neis, U. (2001): Grundlagen der Siedlungswasserwirtschaft, Hamburg, TU Hamburg-Hamburg
- Neumann-Mahlkau, P. & Niehaus, H. T. (1984): „Anthropogenic effects on sedimentary facies in Lake Baldeney, West-Germany, Environmental Geology, Vol. 5, No.4, 169-176
- Pacyna, J. M.; Nriagu, J. O. (1988): Quantitative assesment of worldwide contamination of air, water and soils, Nature 333, 134-139
- Pacyna, J.M.,1986,Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources, 33-53, in Nriagu & Davidson (eds.): Toxic Metals in the atmosphere, Wiley New York
- Pesch, R. (1972): Im Jahr 2000 ist alles besser - Eine Vision die Ziel werden soll, v. d. Linnepe (Hrsg.): Hagener Heimatkalender 1972, 13., v. d. Linnepe Verlag, Hagen
- Piecha, M. (1996): „Geologie des Sauerlandes, in: Westf. Schieferbergbaumuseum (Hrsg.) (1996): Bergbau im Sauerland, Grobbel Verlag, Schmallenberg
- Pleßow, K. (2000): Herkunft und Verbleib schwermetallreicher atmosphärischer Schwebstäube, Verlag für Wissenschaft und Forschung, Berlin
- Plumpe, W. (2001): Der südwestfälische Wirtschaftsraum seit dem Zweiten Weltkrieg: Entwicklung und Strukturwandel in einer "benachteiligten" Region, in: Ellerbrock, K. P.; Bessler-Worbs, T. (Hrsg.) (2001): Wirtschaft und Gesellschaft im südöstlichen Westfalen
- Podufal, P. (1996): Die Geologie der Blei-Zink-Lagerstätten Ramsbeck im östlichen Rheinischen Schiefergebirge, in: Westf. Schieferbergbaumuseum (Hrsg.) (1996):Bergbau im Sauerland, Grobbel Verlag, Schmallenberg.
- Rechenberg, J. (1999): Rechtliche Grundlagen eines umfassenden Gewässerschutzes, Frimmel, F.W. (Hrsg.) (1999): Wasser und Gewässer, Spektrum akademischer Verlag, Heidelberg
- Regier, A. (2002): Veränderungen im Eintrag von Schadstoffen in die Umwelt - Hochauflösende geochemische Sedimentuntersuchung in zwei Stauseen der Ruhr (Nordrhein-Westfalen), Dissertation an der Universität Köln, 2002
- Rohbock, E. (1984): Der atmosphärische Eintrag von Schwermetallen über trockene und feuchte Deposition. Dissertation, Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt/Main
- Ribbert, K. H. (1994): Erläuterungen zu Blatt Schleiden (Blatt 5404) der geologischen Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000, Krefeld
- Ribbert, K. H. (1993): Erläuterungen zu Blatt Hellenthal (Blatt 5504) der geologischen Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000, Krefeld
- Ribbert, K. H. (1985): Erläuterungen zu Blatt Mechernich (Blatt 5405) der geologischen Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000, Krefeld
- Römpp (1995): Römpp Chemie Lexikon, 9. Korrigierte u. verbesserte Auflage, CD-Rom, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Rüffer, H., Rosenwinkel, K. H. (1991): Taschenbuch der Industrieabwasserreinigung, Oldenbourg Verlag, München
- Ruhrverband (1973-2000): Ruhrwassergüteberichte, Essen
- Ruhrverband (1974): Ruhrwassergütebericht, Essen

- Ruhrverband (1996): Ruhrwassergütebericht, Essen
- Ruhrverband (1999): Ruhrwassergütebericht, Essen
- Ruhrverband (2001): Ruhrwassergütebericht, Essen
- Sachs, L. (1995): Angewandte Statistik - Anwendung statistischer Methoden, Springer Verlag, Berlin
- Schade, H. (1977): „Prognose der Feststoffemissionen aus der Eisen- und Stahlindustrie des Landes Nordrhein-Westfalen bis zum Jahr 1985, Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionschutz des Landes NRW, Heft 42, Verlag W. Girardet, Essen
- Schalich, J.; Schneider, F. K.; Stadtler, G. (1986): Die Bleierzlagerstätte Mechernich – Grundlage des Wohlstandes, Belastung für den Boden, Fortschr. Geol. Rheinld. U. Westf., 34, 11-91
- Schamp, E. W. (1981): Persistenz der Industrie im Mittelgebirge am Beispiel des Märkischen Sauerlandes, Kölner Forschungen zur Wirtschafts- und Sozialgeographie, Band 29, Selbstverlag im Institut für Wirtschaftsgeografie, Köln
- Scheffer, F.; Schachtschabel, P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde, Enke Verlag, Stuttgart
- Schiffer, H. P. (2000): Das Urftal, Landschaft - Natur - Geschichte, Text und Bild, Kall
- Schmid, S. (2001): Untersuchungen zur Radionuklidbelastung von Oberflächenwässern, Sedimenten und Böden als Folge des Steinkohlenbergbaus im Ruhr-Revier, Dissertation im Fachbereich Bio- und Geowissenschaften, Landschaftsarchitektur der Universität-Gesamthochschule Essen
- Senger, M. (1990): Die Hütten im Seilbachtal, Bergbau im Sauerland, in: Westf. Schieferbergbaumuseum (Hrsg.) (1996): Bergbau im Sauerland, Grobbel Verlag, Schmallenberg
- Shuman, L. M., Hargrove, W. L. (1985): Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions, Soil Sci. Soc. Am. J., 49, 1117-1121
- Sigg, L. (1985): Metal transfer mechanisms in lakes; the role of settling particles, in: Stumm, W. (ed.) Chemical processes in lakes, Wiley, New York
- Spelsberg, G. (1988): Rauchplage - Zur Geschichte der Luftverschmutzung, Kölner Volksblatt Verlag
- Sposito, G.; Lund, L. J.; Chang, A. C. (1982): Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage-sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases, Soil Sci. Soc. Am. J., 46, 260-264
- Stadt Arnsberg (2000): Fließgewässerbericht 2000, Arnsberg
- Stadt Arnsberg (1988) Gewässergütebericht 1987/88, Arnsberg
- Stadt Hagen (1996): Altablagerungen, Altstandorte und Altlasten in Hagen, Hagen
- Stadt Hagen (1991a): Vorlage der Verwaltung zur Beschlussfassung im Umweltausschuss vom 12.08.1991 zur "Begrenzung der Sulfateinleitungen der Fa. VARTA Batterie AG
- Stadt Hagen (1991b): Vorlage der Verwaltung vom 28.11.1991 zur Beratung im Umweltausschuss - Schwermetallfrachten im Hagener Kanalisationsnetz

- Stadt Hagen (1990): Vorlage der Verwaltung zur Beschlussfassung im Umweltausschuss vom 02.10.1990, Abschlussbericht zu den Staubbiederschlags- und Schwebstaubimmissionsmessungen im Raum Hagen Wehringhausen und medizinisch toxikologische Bewertung
- Stadt Hagen (1989a): Verwaltungsvorlage vom 15.1.1989 zur Beschlussfassung im Umweltausschuss, Abwasserbehandlungsanlage der Fa. Varta Batterie AG
- Stadt Hagen (1989b): Verwaltungsvorlage zur Beschlussfassung im Umweltausschuss vom 11.4.1989, Gewässerschutz - Entwässerungssatzung
- Stadt Hagen (1986): Umweltbericht 1986, Hagen
- Stamm, K.-E. (1964): Die Täler von Lenne, Volme und Ennepe als Lebensräume, Hagener Beiträge zur Geschichte und Landeskunde, Otto-Grabow-Verlag, Hagen
- Straßburger, M. (1996): Die Gruben des Sauerlandes um 1890 in: Westf. Schieferbergbaumuseum (Hrsg.) (1996): Bergbau im Sauerland, Grobbel Verlag, Schmallenberg
- Stremmel, R. (1998): Der Bestand der "VARTA Batterie AG" im Westfälischen Wirtschaftsarchiv, Dortmund
- StUA Lippstadt (1995): Gewässergütebericht des StUA Lippstadt, Lippstadt
- Sutherland, R.A. (2000): Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii, *Env. Geol.* 39(6), 611-627,39
- Taube, K. (1998): Stahlerzeugung kompakt - Grundlagen der Eisen- und Stahlmetallurgie, Vieweg Verlag, Braunschweig
- Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, 51 (7), 844-851
- Thome, K. N. (1968): Erläuterungen zu Blatt Meschede (Blatt 4615) zur geologischen Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000, Krefeld
- Turekian, K. K. (1967): Concentrations of Cr, Ag, Mo, Ni, Co and Mn in suspended material in streams, *Environ. Sci. Techn.*, 1, 940-942
- Turekian, K. K.; Wedepohl, K. H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth crust, *Bull. Geol. Soc. Techn.* 72, 175-192
- Umweltbundesamt (1998): Lead concentrations of the Pb-Monitoring of the German Environmental Protection Agency, Berlin 1998
- Umweltbundesamt (1988): Daten zur Umwelt, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Ure, A. M. (1996): Single extraction schemes for soil analysis and related applications, *The Science of the total Environment*, 178, 3-10
- USGS (2002): [www.usgs.gov.nawqa](http://www.usgs.gov.nawqa)
- Utermann, J.; Gäbler, H.; Hindel, R.; Kues, J. (1998): Schwermetallgehalte im Bodenwasser - ein Vergleich von drei Extraktionsverfahren, *Z. angew. Geol.* 44, Nr.4, 204-209
- Van Eysel, K. ; Eschweiler, Otto (Hrsg.) (2000): Wirtschaftsgeschichte der Region Aachen - Vom Ende des zweiten Weltkriegs bis zur Gegenwart, Rheinisch-Westfälisches Wirtschaftsarchiv Köln

- van Ryssen, R.; Leermakers, M.; Baeyens, W. (1999): The mobilisation potential of trace metals in aquatic sediments as a tool for sediment quality qualification, *Environmental Science & Policy* 2, 75-86
- VARTA AG (1988): Gasdichte Nickel-Cadmiums-Akkumulatoren - Band 9, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf
- Velwisch, D. (1997): Die neuen Anforderungen an Abwassereinleitungen und ihre Hintergründe, in: Zimpel, J. (Hrsg.) (1997): Industrielle und gewerbliche Abwassereinleitungen in öffentliche Abwasseranlagen, expert Verlag, Renningen
- von Weizsäcker, E.-U. (1992): Erdpolitik, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt
- Vormberg, M. (1996): Bergbau in der Gemeinde Kirchhundem, in: Westf. Schieferbergbaumuseum (Hrsg.) (1996): Bergbau im Sauerland, Grobbel Verlag, Schmallenberg
- Wallmann, K.; Kersten, J.; Gruber, J.; Förstner, U. (1993): Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 5, 187-200
- Walter, R. (1992): Geologie von Mitteleuropa, E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- Weckwerth, G. (2003): Radiometric dating Pb-210 and Cs-137 on sediment cores of dam reservoirs in Nordrhein-Westfalen (Germany) - in preparation
- Westf. Schieferbergbaumuseum (Hrsg.) (1996): ,Bergbau im Sauerland, Grobbel Verlag, Schmallenberg
- Wey, K.-G. (1982): Umweltpolitik in Deutschland, Westdeutscher Verlag, Opladen
- Wippermann, T.; Pattberg, S.; Stummeyer, J. (1997): Vergleich der Ergebnisse sequentieller Extraktionsverfahren am Beispiel des Elementes Blei, *Z. angew.Geol.*,43 (1), 52-57
- Witte, E. (1967): Blei- und Stahllakkumulatoren, Krauskopf Verlag, Mainz
- Wittig, R. (1996): Hagener Strukturwandel kommt nur langsam voran, *Südwestfälische Wirtschaft* Nr.6, 15-16
- Zeien, H. (1995): Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden, Dissertation Universität Bonn
- Zeien, H.; Brümmer, G.W. (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden, *Mit. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 59, I, 505-510
- Zimpel, J. (Hrsg.) (1997): Industrielle und gewerbliche Abwassereinleitungen in öffentlichen Abwasseranlagen,,expert Verlag, Renningen-Malmsheim
- Züllig, H. (1956): Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers, *Schweiz. Z. Hydrol.*, 18, 7-143

**Verwendete Datenbanken:**

Daten LfS 2002: Datenbank des Landesamtes für Statistik mit den Erhebungen aus den statistischen Jahrbüchern des Landesamtes für Statistik, Düsseldorf (1949-1996)

Daten Ruhrverband 2001: Ergebnisse der Ruhrlängsuntersuchungen des Ruhrverbandes, Essen (1950-2000)

Datenbank Bodenbelastungskarten - Geologischer Dienst NRW 2002: Ergebnisse der Boden- und Gesteinsuntersuchungen aus der Datenbank Bodenbelastungskarte des geologischen Dienstes NRW, Krefeld

Daten LUA 2002: Daten der Sedimentuntersuchungen durch das LUA aus den Jahren 1995 bis 2000

**Mündliche Mitteilungen:**

Herr Dipl. Ing. G. Schürg, Untere Wasserbehörde im Umweltamt der Stadt Hagen

Herr Becker, Gelsenwasser AG, Wasserwerk Echthausen

Herr Günter Skibowski, Feuerwehr der Stadt Hagen, i.R.

Herr Dipl. Ing. Thomas Enke, Oberstleutnant, Deutscher Militärischer Vertreter auf dem Truppenübungsplatz Vogelsang.



## 11 Anhang

### Liste der verwendeten Geräte

pH-Messgerät WTW Labor – pH-Meter (Typ pH523) mit WTW Elektrode (Typ E50)  
ICP-OES, Cirros, Fa. Spectro, simultane Betriebsweise  
Röntgenfluoreszenzspektrometer, X-Lab 2000, Fa. Spectro, energiedispersiv  
Gefriertrocknung – Christ alpha I/6, Fa. Christ GmbH  
Mühle mit Wolframcarbid-Einsatz  
Zentrifuge Multifuge 2000, Fa. Heraeus

### Chemikalien und verwendete Extraktionslösungen:

Ascorbinsäure, p.a.  
 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
Editinsäure (Titriplex II), p.a.  
Essigsäure (konz.), 98-100 %, p.a.  
 $\text{HCl}$  (konz.) 37%, p.a.  
Natriumpyrophosphat  
 $\text{NH}_4\text{acetat}$ , p.a.  
 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , p.a.  
 $\text{HNO}_3$  (konz.) 65%, p.a.  
 $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$ , p.a.  
 $\text{NH}_3$ , 25 %, p.a.  
 $(\text{NH}_4)_2\text{oxalat} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , p.a.  
 $\text{Oxalsäure} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , p.a.

### Extraktionslösungen:

#### 1. Fraktion, mobile Fraktion

1 m  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung:

80,4 g Ammoniumnitrat, p.a. werden eingewogen und mit bidestilliertem Wasser gelöst und auf ein Liter aufgefüllt.

#### 2. Fraktion, leicht lösliche Fraktion

1 m  $\text{NH}_4\text{ac}$  (pH 6) – Lösung:

Es werden 77,08 g Ammoniumacetat, p.a. eingewogen, mit bidestilliertem Wasser gelöst und mit 50%iger Essigsäure-Lösung auf pH 6,0 eingestellt. Anschließend wird auf ein Liter aufgefüllt.

#### 3. Fraktion, in Manganoxiden okkludierte Fraktion

0,1 m  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  + 1 m  $\text{NH}_4\text{ac}$  (pH 6)-Lösung:

Es werden 6,949 g Hydroxylamoniumhydrochlorid, p.a. und 77,08 g Ammoniumacetat, p.a. eingewogen, mit bidestilliertem Wasser gelöst und mit verdünnter Essigsäure auf pH 6,0 eingestellt. Die Lösung wird auf ein Liter aufgefüllt.

4. Fraktion, organisch gebundene Fraktion

0,025 m  $\text{NH}_4\text{oxalt}$  (pH 4,6)-Lösung:

Es werden 7,31 g Editinsäure, p.a., eingewogen, mit bidestilliertem Wasser gelöst und mit Ammoniaklösung auf pH 4,6 eingestellt. Anschließend wird die Lösung auf ein Liter aufgefüllt.

1m  $\text{NH}_4\text{ac}$  (pH 4,6) Lösung:

77,08 g Ammoniumacetat, p.a., werden eingewogen, mit bidestilliertem Wasser gelöst und mit konzentrierter Essigsäure auf pH 4,6 eingestellt. Die Lösung wird auf ein Liter aufgefüllt.

5. Fraktion, in schlecht kristallisierten Eisenoxiden okkludierte Fraktion

0,2 m  $\text{NH}_4\text{oxalt}$  (pH 3,25)-Lösung:

28,422 g Di-Ammoniumoxalat-Monohydrat, p.a., und 25,214 g Oxalsäure-Dihydrat, p.a., werden eingewogen und gemeinsam in bidestilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit verdünnter Ammoniak-Lösung auf pH 3,25 eingestellt und auf ein Liter aufgefüllt. Die Lösung ist im Kühlschrank ca. 1-2 Tage haltbar.

6. Fraktion, in kristallisierten Eisenoxiden okkludierte Fraktion

0,1 m Ascorbinsäure + 0,2 m  $\text{NH}_4\text{oxalat}$  (pH 3,25)-Lösung:

Es werden 17,613 g Ascorbinsäure, p.a., eingewogen in 0,2 m Ammoniumoxalt (pH 3,25)-Lösung (s. 5.Fraktion) gelöst und mit derselben auf ein Liter aufgefüllt. Die Lösung ist im Kühlschrank ca. ein bis zwei Tage haltbar.

7. Fraktion, an Sulfiden und schwer löslicher organischer Substanz gebundene Fraktion

30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 1 m  $\text{NH}_4\text{-acetat}$  (pH 2)- Lösung

Es werden für die erste Lösung 3 Teile 0,02 m  $\text{HNO}_3$  und 5 Teile 30 %ige  $\text{H}_2\text{O}_2$  Lösung zusammengegeben. Für die 1 m  $\text{NH}_4\text{ac}$ -Lösung werden 77,08 g Ammoniumacetat p.a. eingewogen in Wasser gelöst und mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  auf pH 2 eingestellt. Anschließend wird die Lösung auf ein Liter aufgefüllt.

## Vorschriften für die Bestimmung von TC, TS und TOC [REGIER 2002]

Gesamt-Kohlenstoff (TC), organischer Kohlenstoff (TOC) und Schwefel (TS) werden mit dem Analysegerät CS-225 (LECO) bestimmt. Hierzu wurden 100 mg Sediment in einem Verbrennungstiegel aus poröser Keramik eingewogen. Die Bestimmung des TC- und TS-Gehaltes kann direkt erfolgen. Für TOC Messungen muß das Sediment im Tiegel mehrmals im Sandbad bei ca. 80°C mit Salzsäure (10%) und (25%) entcarbonatisiert und anschließend neutralgewaschen werden. Allen Tiegeln müssen Eisenspäne und Wolfram (Lecocell) als Flußmittel zugesetzt werden. Vor jeder Meßreihe wird das Gerät mit einem Kohlenstoff- und Schwefelringstandard geeigneter Konzentration geeicht.

Der Tiegel wird in einem Hochfrequenz-Induktionsofen unter Sauerstoffzufuhr auf 2.500 °C erhitzt. Kohlenstoff und Schwefel verbrennen zu CO<sub>2</sub> bzw. CO und SO<sub>2</sub>. Die Gase werden in einer Wasserfalle mit Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Anhydron) getrocknet. Zunächst wird Schwefel als SO<sub>2</sub> mit IR-Absorption quantifiziert. Anschließend werden CO und SO<sub>2</sub> in einem Katalyserohr mit platinisiertem SiO<sub>2</sub> bei 348°C zu CO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> oxidiert. SO<sub>3</sub> wird in einer mit Cellulose gefüllten Schwefelfalle als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebunden. Kohlenstoff wird als CO<sub>2</sub> in der Meßzelle durch IR-Absorption bestimmt.

Entcarbonatisierte Proben enthalten noch Reste von Cl, das vor den Messzellen in einer Chlorfalle (KJ und Sb) gebunden wird. Als Trägergas dient Sauerstoff. Karbonat errechnet sich aus dem anorganischen Kohlenstoff (TIC), der aus der Differenz von TC und TOC bestimmt wird. Doppelmessungen sollen die Inhomogenität der Probe kompensieren.

## Vorschriften für die Bestimmung von <sup>210</sup>Pb [REGIER 2002]

Die Messung von <sup>210</sup>Pb mit Hilfe der γ -Spektroskopie (46,5 keV) macht eine chemische Abtrennung und Anreicherung des Bleis überflüssig. Der Compton-Untergrund bei 46,5 keV ist jedoch so groß, daß die <sup>210</sup>Pb Messung bis zu 5 Tagen dauert. Ein koaxialer n-type Ge-Detektor mit spezieller <sup>210</sup>Pb -freier Ausstattung ist notwendig. Eine <sup>210</sup>Pb freie Blei- und Stahlabschirmung schirmen die Umgebungsstrahlung ab. Das gemessene <sup>210</sup>Pb setzt sich aus einem atmosphärischen Anteil (excess, unsupported) und einem geogenen Anteil (supported) zusammen. Für die Datierung ist nur der atmosphärische Bleianteil (<sup>210</sup>Pb atm) relevant. Er errechnet sich aus der Differenz von Gesamtblei (<sup>210</sup>Pb tot) und geogenem Blei (<sup>210</sup>Pb geo).

$$^{210}\text{Pb}_{\text{atm}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{tot}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{geo}}$$

Der geogene Bleianteil befindet sich im Gleichgewicht mit den Vorläuferisotopen und kann über deren Aktivität ermittelt werden.

$$^{210}\text{Pb}_{\text{geo}} = 1/5 * (^{214}\text{Pb}(295\text{keV}) + ^{214}\text{Pb}(352\text{keV}) + ^{214}\text{Pb}(242\text{keV}) + ^{214}\text{Bi}(609\text{keV}) + ^{226}\text{Ra}(186\text{keV}))$$

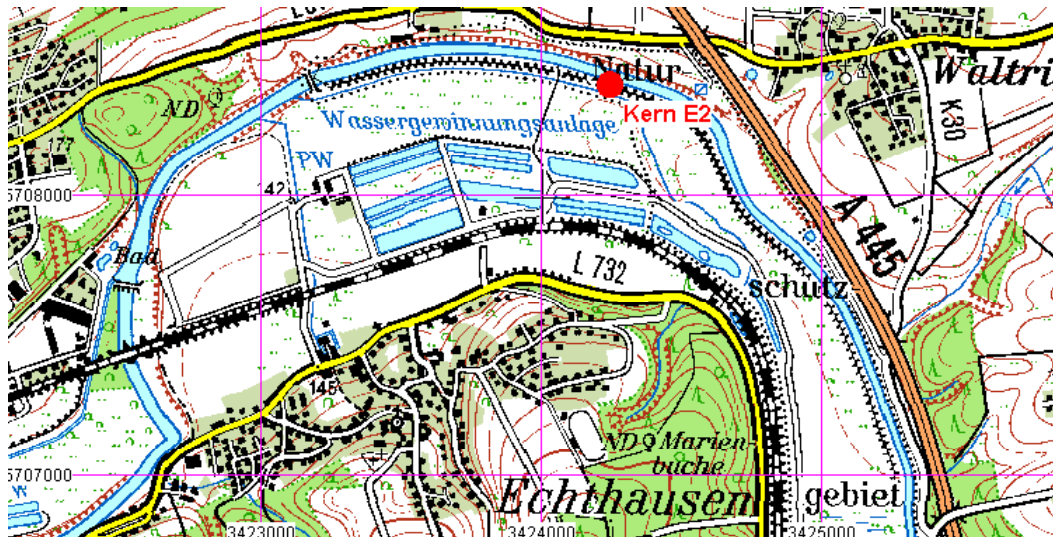


Abbildung A-1: Darstellung der Probenahmestellen E2 (oben), H7 (Mitte) und U3 (unten)

## Daten

Tabelle A-1: Ergebnis der Aktivitätsbestimmung von  $^{137}\text{Cs}$  im Sedimentprofil Echthausen (E2)

Probe	Tiefe [cm]	Aktivität [Bq/kg]	Vertrauensbereich ( $2\sigma$ )
E2-4	3,5	67,1	7
E2-6	5,5	81,7	4,3
E2-8	7,5	100	9,7
E2-12	11,5	165	13,1
E2-13	12,5	169	14,2
E2-14	13,5	173	13,7
E2-16	15,5	176	11,6
E2-17	16,5	104	12,0
E2-18	17,5	50,0	11,5
E2-19	18,5	41,5	6,7
E2-25	24,5	48,5	4,7
E2-28	27,5	43,9	8,2
E2-30	29,5	39,3	7,3
E2-38	37,5	53,4	7,2
E2-39	38,5	60,1	5,2
E2-40	39,5	50,5	9,6
E2-41	40,5	68,4	5,8
E2-42	41,5	75,3	8,8
E2-43	42,5	59,6	5,8
E2-45	44,5	54,8	3,6
E2-46	45,5	44,4	6,9
E2-49	48,5	45,3	4,5
E2-53	52,5	36,5	6,6
E2-55	54,5	33,7	4,2
E2-56	55,5	44,2	4,2
E2-57	56,5	37,7	3,9
E2-58	57,5	35,0	3,8
E2-60	59,5	29,9	6
E2-64	63,5	23,7	6,3
E2-66	65,5	28,6	7,5
E2-68	67,5	18,6	3,6
E2-70	69,5	11,8	5,1
E2-78	77,50	5,57	
E2-86	85,50	3,53	
E2-100	99,50	1,00	

## Ergebnisse Korngrößenverteilung, pH, TC (%), TOC (%) und TW(%)

Tabelle A-2: Ergebnisse Korngrößenverteilung, pH, TC (%), TOC (%) und TW(%) für Kern U3

Proben-Nr	Tiefe [cm]	Datierung	Sand [%]	Ton Schluff [%]	pH (CaCl <sub>2</sub> )	TW (%)	TC (%)	TOC (%)
2	7,5	1999	63,1	36,9	6,32	54,7	2,99	2,26
3	11	1995	19,8	80,2	6,35	39,6	4,55	n.b.
4	13	1994	26,3	73,7	6,53	37,9	4,62	3,93
5	15	1993	13,0	87,0	6,29	37,0	4,13	2,57
6	17	1991,5	21,1	78,9	6,08	33,9	3,59	3,01
7	19	1991	40,0	60,0	6,13	35,0	3,36	n.b.
8	21	1990	25,1	74,9	6,11	36,8	3,24	2,26
9	23	1989	35,6	64,4	5,85	37,3	3,25	2,12
10	25	1988	40,4	59,6	5,82	37,9	3,08	n.b.
11	27	1986	34,1	65,9	6,05	39,1	3,14	2,68
12	29	1985	37,1	62,9	5,99	39,1	3,43	2,45
13	31	1984	44,7	55,3	6,05	39,5	3,37	n.b.
14	33	1983	28,6	71,4	6,11	38,1	3,66	2,56
15	35	1982	44,1	55,9	6,18	37,2	4,15	2,95
17	39	1979	9,1	90,9	6,15	38,5	5,09	n.b.
18	41	1978	22,3	77,7	6,29	37,8	5,63	4,04
19	43	1977	23,3	76,7	n.b.	47,0	4,98	3,56
20	45	1976	29,3	70,7	6,09	41,0	5,94	4,25
21	47	1975	38,1	61,9	6,09	49,2	4,07	3,8
22	49	1974	43,2	56,8	6,05	56,7	3,09	2,38
23	51	1973	26,8	73,2	6,1	43,2	4,9	n.b.
24	53	1972	14,6	85,4	6,18	41,6	5,31	3,95
25	55	1971	21,5	78,5	6,07	41,1	5,57	4,08
26	57	1970,5	25,9	74,1	6,18	40,8	5,37	4,58
27	59	1970	23,0	77,0	6,15	40,9	5,42	n.b.
28	61	1969,5	4,9	95,1	6,22	40,9	5,76	4,02
29	63	1969	11,9	88,1	6,17	41,1	5,59	4,17
30	65	1968,5	10,6	89,4	6,24	41,1	5,33	n.b.
31	67	1968	13,8	86,2	6,2	40,7	5,39	3,92
32	69	1967	9,7	90,3	6,15	41,3	5,27	3,71
33	71	1966	8,4	91,6	6,03	41,6	4,10	n.b.
34	73	1965,5	36,8	63,2	6,41	37,1	4,12	2,59
35	75	1965	24,0	76,0	5,76	36,2	4,41	3,02
36	77	1964	19,4	80,6	5,64	41,0	4,72	n.b.

Tabelle A-3: Ergebnisse Korngrößenverteilung, pH für Kern E2

Probe	Tiefe [cm]	Datierung	Sand [%]	Ton Schluff [%]	pH (CaCl <sub>2</sub> )
2	1,5	1999,2	48,5	51,5	n.b.
3	2,5	1998,3	61,0	39,0	6,23
4	3,5	1997,4	54,1	45,9	n.b.
5	4,5	1996,5	46,4	53,6	5,94
6	5,5	1995,6	42,2	57,8	6,01
7	6,5	1994,7	40,6	59,4	n.b.
8	7,5	1993,8	40,6	59,4	5,86
9	8,5	1992,9	53,6	46,4	n.b.
10	9,5	1992,0	55,2	44,8	5,73
11	10,5	1991,1	56,3	43,7	5,93
12	11,5	1990,2	51,3	48,7	n.b.
13	12,5	1989,3	52,7	47,3	n.b.
14	13,5	1988,4	50,2	49,8	6,09
16	15,5	1986,6	52,0	48,0	6,04
17	16,5	1985,8	53,3	46,7	6,09
18	17,5	1984,9	66,8	33,2	n.b.
19	18,5	1984,0	51,9	48,1	n.b.
22	21,5	1981,3	76,6	23,4	6,17
23	22,5	1980,4	68,8	31,2	6,23
24	24,5	1979,5	33,3	66,7	n.b.
25	25,5	1978,6	24,9	75,1	6,48
26	25,5	1977,7	24,9	75,1	6,5
27	27,5	1975,9	30,6	69,4	n.b.
28	27,5	1975,0	30,6	69,4	6,36
29	28,5	1974,1	29,8	70,2	6,48
30	29,5	1973,2	28,9	71,1	n.b.

n.b.: nicht bestimmt

Tabelle A-3-Forts.: Ergebnisse Korngrößenverteilung und pH für Kern E2

Probe	Tiefe [cm]	Datierung neu	Sand [%]	Ton Schluff [%]	pH (CaCl <sub>2</sub> )
31	30,5	1972,3	25,1	74,9	6,37
32	31,5	1971,4	34,2	65,8	6,50
33	32,5	1970,6	28,3	71,7	6,55
34	33,5	1968,8	28,0	72,0	n.b.
36	35,5	1967,0	25,8	74,2	6,42
38	37,5	1966,1	23,8	76,2	6,28
39	38,5	1965,2	25,4	74,6	n.b.
40	39,5	1964,3	40,5	59,5	6,40
41	40,5	1963,4	37,5	62,5	6,11
42	41,5	1962,5	23,2	76,8	6,04
43	42,5	1962,3	31,1	68,9	6,05
44	43,5	1962,0	37,8	62,2	n.b.
45	44,5	1961,7	19,0	81,0	5,88
47	46,5	1961,4	35,5	64,5	5,92
48	47,5	1961,2	30,9	69,1	5,98
49	48,5	1960,9	22,8	77,2	5,89
50	49,5	1960,6	31,1	68,9	n.b.
51	50,5	1960,4	22,5	77,5	n.b.
52	51,5	1960,2	55,4	44,6	n.b.
53	52,5	1959,9	23,2	76,8	n.b.
54	53,5	1959,7	19,3	80,7	5,69
55	54,5	1959,5	26,2	73,8	5,8
56	55,5	1959,2	19,8	80,2	n.b.
57	56,5	1959,0	24,9	75,1	n.b.
58	57,5	1958,8	19,8	80,2	n.b.
59	58,5	1958,6	26,4	73,6	5,85
60	59,5	1958,4	23,0	77,0	n.b.
61	60,5	1958,2	20,9	79,1	5,91
62	61,5	1958,0	33,6	66,4	n.b.
63	62,5	1957,8	59,7	40,3	5,85
64	63,5	1957,6	35,1	64,9	n.b.
65	64,5	1957,4	23,2	76,8	5,75
66	65,5	1957,2	28,3	71,7	n.b.
68	67,5	1956,8	22,2	77,8	n.b.
69	68,5	1956,6	29,0	71,0	n.b.
70	69,5	1956,4	37,1	62,9	5,77
71	70,5	1956,3	37,9	62,1	5,71
72	71,5	1956,1	36,2	63,8	5,66
74	73,5	1955,7	39,8	60,2	n.b.
76	75,5	1955,4	54,9	45,1	n.b.
77	76,5	1955,2	35,8	64,2	5,61
78	77,5	1955,1	28,6	71,4	n.b.
80	78,5	1954,8	26,8	73,2	n.b.
82	79,5	1954,5	27,7	72,3	n.b.
84	80,5	1954,2	26,7	73,3	5,88
86	85,5	1953,9	26,9	73,1	5,75
87	86,5	1953,7	17,0	83,0	5,69
88	87,5	1953,6	21,6	78,4	5,8
90	89,5	1953,3	29,7	70,3	n.b.
92	91,5	1953,0	53,3	46,7	n.b.
94	93,5	1952,8	30,3	69,7	5,8
96	95,5	1952,5	26,1	73,9	n.b.
98	97,5	1952,2	24,5	75,5	n.b.
100	99,5	1952,0	26,5	73,5	n.b.
101	100,5	1951,9	18,8	81,2	5,95
102	101,5	1951,7	21,0	79,0	n.b.
104	103,5	1951,5	31,1	68,9	5,93
106	105,5	1951,3	38,4	61,6	n.b.
108	107,5	1951,0	16,5	83,5	n.b.
110	109,5	1950,8	36,7	63,3	5,87
112	111,5	1950,6	33,3	66,7	n.b.
114	113,5	1950,3	11,0	89,0	5,78
116	115,5	1950,1	31,9	68,1	5,85
118	117,5	1949,9	20,5	79,5	5,95
120	119,5	1949,7	21,8	78,2	5,91

n.b.: nicht bestimmt

Tabelle A4: Ergebnisse Korngrößenverteilung, pH, TC (%), TOC (%) und TW(%) für den Kern H7

Probe	Tiefe [cm]	Datierung	Sand [%]	Ton Schluff [%]	pH (CaCl <sub>2</sub> )	TW/ (%)	TC (%)	TOC (%)
1	0,5	1998	75,1	24,9	6,53	70,12	1,87	1,41
2	1,5	1994	67,3	32,7	5,99	70,34	n.b.	1,48
3	2,5	1990	69,1	30,9	5,69	70,10	1,76	1,58
4	3,5	1988	72,4	27,6	5,86	67,73	1,85	3,08
5	4,5	1986	49,9	50,1	6,27	59,28	3,56	2,24
6	5,5	1984	59,0	41,0	6,13	61,23	2,59	2,53
7	6,5	1983	66,0	34,0	5,94	64,07	2,86	2,38
8	7,5	1982,5	48,9	51,1	n.b.	60,77	2,81	2,6
9	8,5	1982	43,4	56,6	6,15	59,43	3,67	2,76
10	9,5	1981	41,2	58,8	5,92	60,74	3,04	3,5
11	10,5	1980	65,5	34,5	5,62	58,48	4,73	2,98
12	11,5	1979	66,1	33,9	5,55	62,32	3,27	3,21
13	12,5	1978	66,4	33,6	5,68	62,41	3,06	2,82
14	13,5	1977	61,7	38,3	5,68	64,36	2,85	1,41
15	14,5	1976	78,5	21,5	5,78	72,31	1,56	1,07
16	15,5	1975	79,3	20,7	5,87	79,02	1,37	1,51
17	16,5	1974	64,9	35,1	6,02	70,73	1,83	3,15
18	17,5	1973,5	36,3	63,7	6,25	59,69	4,09	3,91
19	18,5	1973	48,2	51,8	6,12	58,77	4,08	3,89
20	19,5	1972,5	54,1	45,9	5,94	55,14	4,04	5,49
21	20,5	1972	59,2	40,8	6,12	51,31	5,14	5,93
22	21,5	1971	35,9	64,1	n.b.	45,38	6,83	4,87
23	22,5	1970	27,9	72,1	n.b.	44,73	5,68	4,91
24	23,5	1969,5	19,2	80,8	6,31	47,76	5,51	3,98
25	24,5	1969	26,8	73,2	6,15	51,74	4,55	4,4
26	25,5	1968	32,8	67,2	n.b.	52,66	4,93	4,26
27	26,5	1967,5	6,5	93,5	6,25	49,41	5,16	3,77
28	27,5	1967	17,3	82,7	6,16	52,75	4,54	4,26
29	28,5	1966	22,4	77,6	6,06	51,35	5,25	3,77
30	29,5	1965	8,8	91,2	6,38	50,94	4,73	4,04
31	30,5	1964	10,7	89,3	5,96	55,60	4,95	3,56
32	31,5	1963	19,8	80,2	6,05	58,57	4,26	4,17
33	32,5	1961	8,7	91,3	6,17	55,60	5,20	5,33
34	33,5	1959	21,1	78,9	6,22	55,14	6,31	8,11
35	34,5	1957	30,9	69,1	5,74	53,74	9,19	6,33
36	35,5	1955	26,0	74,0	n.b.	59,59	6,74	4,29
37	36,5	1953	15,6	84,4	5,81	59,72	4,79	4,48
38	37,5	1952	11,8	88,2	5,82	59,12	5,16	5,4
39	38,5	1951	24,7	75,3	n.b.	63,05	5,96	3,8
40	39,5	1950	32,1	67,9	5,84	65,76	4,55	3,22
41	40,5	1948	22,5	77,5	5,57	67,69	3,55	2,61
42	41,5	1946	36,7	63,3	5,62	68,18	3,11	2
43	42,5	1944	32,9	67,1	5,37	69,33	2,27	0,93
44	43,5	1943	28,2	71,8	n.b.	70,82	1,20	0,65
45	44,5	-	29,6	70,4	n.b.	71,98	0,94	0,66
46	45,5	-	32,8	67,2	n.b.	72,47	0,86	0,57
47	46,5	-	36,2	63,8	n.b.	72,43	0,82	0,56
48	47,5	-	18,3	81,7	5,22	72,84	0,82	0,56
49	48,5	-	26,4	73,6	n.b.	73,54	0,80	0,55
51	50,5	-	20,4	79,6	5,56	73,65	n.b.	0,37
54	53,5	-	36,0	64,0	5,28	74,64	n.b.	n.b.
57	56,5	-	41,0	59,0	5,24	75,45	n.b.	n.b.
63	62,5	-	39,1	60,9	5,22	78,29	n.b.	n.b.
66	65,5	-	40,8	59,2	5,09	77,35	n.b.	n.b.
67	66,5	-	24,1	75,9	n.b.	77,41	n.b.	n.b.
72	71,5	-	19,4	80,6	5,24	77,57	n.b.	n.b.
75	74,5	-	19,9	80,1	5,13	77,63	n.b.	n.b.
78	77,5	-	40,9	59,1	5,17	77,20	n.b.	n.b.
80	79,5	-	38,1	61,9	5,15	77,13	n.b.	n.b.
84	83,5	-	27,6	72,4	5,5	76,70	n.b.	n.b.
87	86,5	-	27,1	72,9	5,25	78,71	n.b.	n.b.
90	89,5	-	18,5	81,5	5,35	78,24	n.b.	n.b.
93	92,5	-	26,6	73,4	5,58	n.b.	n.b.	n.b.



Tabelle A-5: Elementgesamtgehalte für Sedimente des Kern U3 (Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, P, und Fe als Oxide in [%], alle anderen Elemente in [mg/kg], Tiefe in [cm])

Probe	Tiefe	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	P	S	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb
2	7,5	1,34	11,2	62,0	2,0	1,37	0,62	0,39	5,8	0,47	0,14	80,5	95	67,8	58,2	286	14,4	0,50	1,25	9,2	2,73	448	4,53	367
3	11	1,34	14,9	52,6	2,6	0,99	0,79	0,32	7,2	0,55	0,16	108	108	98,7	78,5	422	18,9	0,92	2,86	10,5	3,26	615	1,80	468
4	13	1,49	17,0	57,3	3,0	0,95	0,91	0,35	8,1	0,56	0,14	126	123	109	91,0	487	22,0	0,83	3,05	11,1	4,28	654	1,70	530
5	15	1,45	15,9	53,9	2,9	0,81	0,85	0,37	7,7	0,48	0,13	121	114	100	81,9	445	20,4	1,00	3,05	10,8	3,89	674	1,53	487
6	17	1,62	19,4	64,7	3,5	0,75	0,95	0,84	8,9	0,49	0,14	148	129	101	77,2	427	24,1	0,55	2,10	8,3	3,55	718	1,40	434
7	19	1,67	19,6	63,7	3,5	0,70	0,95	0,48	9,3	0,51	0,14	147	130	103	78,7	441	25,9	0,44	2,38	8,4	3,39	726	1,40	449
8	21	1,68	20,2	63,5	3,6	0,70	0,95	0,52	9,4	0,47	0,16	150	133	104	78,6	439	24,6	0,54	2,14	7,7	3,53	729	2,05	437
9	23	1,53	18,4	58,9	3,4	0,58	0,90	0,37	8,7	0,49	0,16	140	123	97,4	80,3	420	25,5	0,40	1,93	8,0	3,12	702	1,93	431
10	25	1,71	20,4	63,8	3,6	0,65	0,96	0,48	9,2	0,61	0,14	148	134	106	86,2	456	26,4	0,48	2,33	9,2	3,83	739	2,09	471
11	27	1,73	20,5	61,6	3,7	0,70	0,95	0,47	9,3	0,61	0,13	151	140	109	75,0	457	25,1	0,52	2,33	8,6	3,45	726	2,10	433
12	29	1,74	20,7	62,0	3,7	0,78	0,96	0,48	9,4	0,68	0,14	154	140	112	76,2	472	25,7	0,39	2,31	8,1	3,24	728	1,61	425
13	31	1,75	20,6	62,0	3,7	0,72	0,96	0,49	9,6	0,74	0,15	154	160	122	83,7	498	28,1	0,68	2,72	8,8	3,78	749	2,21	457
14	33	1,69	20,0	59,5	3,6	0,67	0,93	0,51	9,2	0,71	0,15	149	133	128	80,8	511	26,6	0,79	2,81	9,3	4,06	777	1,81	446
15	35	1,68	20,4	61,6	3,6	0,82	0,94	0,66	9,7	0,91	0,21	152	144	146	85,0	580	28,6	1,12	3,79	10,2	4,24	770	2,31	479
17	39	1,39	16,6	53,2	2,8	0,93	0,82	0,72	8,5	1,05	0,23	121	121	197	104	631	29,0	1,45	4,35	13,1	4,00	757	1,80	661
18	41	1,26	15,0	50,7	2,6	1,03	0,77	0,57	7,9	0,87	0,30	110	116	223	103	610	25,0	1,63	4,48	14,9	4,56	820	1,53	648
19	43	1,31	15,1	51,4	2,6	1,04	0,79	0,46	7,6	0,70	0,22	109	117	158	107	568	24,5	1,45	3,74	15,5	4,45	781	1,92	722
20	45	1,30	14,4	53,6	2,5	1,13	0,77	0,45	7,5	0,66	0,19	106	115	133	103	528	26,1	1,30	2,97	15,9	4,36	744	3,16	719
21	47	1,34	12,5	62,1	2,2	1,32	0,69	0,52	6,9	0,54	0,14	90	108	101	77,2	392	19,1	0,81	2,15	17,3	3,74	622	3,78	540
22	49	1,28	11,9	63,8	2,1	1,41	0,65	0,55	6,6	0,54	0,12	84,1	104	85,5	67,8	342	16,8	0,77	1,81	15,3	3,05	545	4,51	484
23	51	1,31	13,6	60,4	2,3	1,21	0,72	0,51	7,3	0,61	0,15	96,8	110	104	82,8	438	22,0	1,03	2,63	15,0	4,10	665	3,25	593
24	53	1,35	15,6	51,5	2,7	1,02	0,81	0,42	8,0	0,69	0,19	113	119	133	101	551	25,6	1,29	3,64	14,7	4,27	764	2,32	699
25	55	1,33	15,9	53,2	2,8	1,04	0,83	0,43	8,2	0,68	0,20	118	127	135	105	569	25,9	1,23	3,73	15,5	4,11	768	2,36	723
26	57	1,38	16,0	53,7	2,8	1,06	0,84	0,43	8,3	0,72	0,21	120	128	141	114	615	26,9	1,31	3,99	15,4	4,33	788	2,20	727
27	59	1,55	18,4	61,3	3,2	1,04	0,95	0,46	9,4	0,73	0,21	136	136	164	114	652	29,7	1,25	4,23	14,7	4,49	864	2,21	777
28	61	1,34	16,1	51,2	2,8	1,03	0,84	0,41	8,3	0,71	0,21	118	121	147	107	590	26,2	1,22	3,60	15,7	4,53	835	2,01	736
29	63	1,35	16,1	51,4	2,7	1,01	0,83	0,39	8,1	0,69	0,19	116	119	146	106	577	24,8	1,12	3,58	14,7	4,18	779	1,88	722
30	65	1,33	15,8	50,2	2,7	0,96	0,82	0,38	8,1	0,67	0,18	114	116	146	102	569	23,5	1,37	3,80	15,2	4,69	843	1,64	714
31	67	1,36	16,0	51,8	2,8	1,00	0,85	0,40	8,4	0,69	0,20	122	125	156	111	616	27,2	1,21	3,72	15,5	4,41	824	2,47	757
32	69	1,34	15,9	51,0	2,7	0,95	0,83	0,38	8,1	0,66	0,19	115	119	154	104	570	26,2	1,31	3,48	13,8	4,49	818	1,09	699
33	71	1,35	15,8	50,4	2,7	0,95	0,82	0,39	8,1	0,68	0,19	116	117	139	102	559	25,9	1,34	3,72	14,7	4,28	812	2,01	698
34	73	1,54	18,9	61,5	3,4	0,89	0,94	0,67	10,4	0,87	0,16	147	134	185	102	593	30,3	1,62	4,40	12,2	4,11	872	2,21	617
35	75	1,55	19,0	56,6	3,4	0,93	0,88	1,39	11,1	0,94	0,26	151	147	208	105	688	39,2	1,94	9,64	12,7	5,44	889	1,49	630
36	77	1,37	16,8	50,7	2,9	0,84	0,78	0,94	8,5	0,60	0,24	128	119	121	95,6	567	30,6	1,45	3,56	14,7	5,41	874	1,85	578

Tabelle A-6: Elementgesamtgehalte für Sedimente des Kerns E2 (Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, P, und Fe als Oxide in [%], alle anderen Elemente in [mg/kg], Tiefe [cm])

Probe	Tiefe	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb
2	1,5	1,2	10,9	71,3	0,38	0,20	1,9	0,64	0,62	78,3	101	0,06	4,3	53,7	61,3	784	9,78	0,7	2,6	10,1	3,8	478	137
3	2,5	1,3	11,2	72,2	0,37	0,22	2,0	0,66	0,65	84,2	93,1	0,06	4,6	59,6	70,4	934	10,7	0,6	2,7	11,4	3,9	461	151
4	3,5	1,3	11,1	71,6	0,38	0,23	1,9	0,62	0,61	77,9	86,9	0,05	4,2	55,1	66,1	869	9,29	0,6	2,8	12,2	3,1	458	136
5	4,5	1,3	11,0	69,1	0,37	0,25	2,0	0,65	0,63	83,7	112	0,05	4,4	61,2	75,2	975	10,6	0,5	3,6	16,4	4,1	500	155
6	5,5	1,2	10,3	65,1	0,36	0,22	1,8	0,58	0,59	76,9	91	0,05	4,2	55,2	70,4	912	9,2	0,5	2,9	13,7	2,9	461	145
7	6,5	1,4	11,7	68,0	0,47	0,29	2,1	0,65	0,67	82,8	101	0,05	4,6	64,2	83,5	1054	10,1	1,2	3,4	16,4	4,2	494	174
8	7,5	1,3	11,5	66,2	0,48	0,29	2,1	0,66	0,65	84,6	98,8	0,06	4,6	62,4	84,5	1073	11,5	1,2	3,6	16,9	4,4	516	169
9	8,5	1,3	11,4	70,6	0,44	0,31	2,0	0,66	0,62	81,8	99,1	0,05	4,5	64,2	83,9	1054	11,9	0,8	3,3	15,8	5,3	531	167
10	9,5	1,3	11,3	71,6	0,42	0,28	2,0	0,60	0,63	81,2	94,3	0,05	4,5	63,2	78,6	984	10,0	0,7	3,0	17,1	3,3	489	158
11	10,5	1,2	10,6	68,9	0,41	0,23	1,9	0,59	0,61	78,9	92,8	0,05	4,4	57,5	73,9	892	10,2	0,9	3,0	17,7	4,6	506	160
12	11,5	1,3	11,5	70,5	0,49	0,28	2,0	0,65	0,64	82,4	112	0,06	4,5	61,2	81,0	900	11,0	0,7	3,1	18,7	4,6	537	180
13	12,5	1,3	11,2	70,9	0,44	0,30	1,9	0,66	0,62	81,0	95,9	0,05	4,4	60,4	76,5	862	10,6	0,9	3,1	16,8	4,0	489	171
14	13,5	1,3	11,3	70,2	0,48	0,28	2,0	0,69	0,64	83,7	102	0,06	4,5	65,4	84,3	944	10,3	1,1	3,6	20,3	4,5	533	179
16	15,5	1,4	12,1	69,9	0,55	0,31	2,1	0,73	0,66	86,7	109	0,06	4,7	76,0	94,3	1113	12,6	1,3	3,9	20,6	4,5	540	197
17	16,5	1,4	12,1	69,4	0,59	0,31	2,1	0,72	0,66	88,2	118	0,06	4,8	77,1	100	1183	11,3	1,4	4,3	22,6	4,3	538	221
18	17,5	1,3	11,6	73,3	0,54	0,27	2,0	0,66	0,65	85,8	190	0,06	4,6	74,2	90,1	1068	11,6	0,9	3,7	20,9	4,4	510	208
19	18,5	1,3	11,3	70,7	0,53	0,31	1,9	0,67	0,63	83,8	134	0,06	4,5	79,3	98,7	1117	13,2	1,6	5,3	22,2	6,0	512	228
22	21,5	1,1	10,0	78,6	0,33	0,19	1,6	0,55	0,54	74,8	93,5	0,05	3,9	64,7	76,9	791	11,1	0,8	2,9	20,3	4,1	424	202
23	22,5	1,2	11,0	74,1	0,49	0,35	1,8	0,75	0,59	87,1	121	0,07	4,5	88,2	109	1103	15,6	1,2	4,4	22,1	5,3	482	290
24	23,5	1,5	12,6	61,3	0,94	0,56	2,2	1,19	0,71	92,6	225	0,11	5,3	144	189	2039	22,1	3,7	11,4	32,4	8,4	655	482
25	24,5	1,5	12,9	59,2	0,91	0,48	2,3	1,18	0,72	97,1	281	0,10	5,3	138	194	2116	19,4	4,3	12,7	36,8	10,3	720	543
26	25,5	1,6	12,9	59,3	0,91	0,46	2,4	1,20	0,73	99,7	243	0,10	5,5	146	198	2156	18,6	4,1	11,5	33,6	8,7	643	550
28	27,5	1,5	12,4	61,4	0,85	0,50	2,2	1,10	0,71	98,8	210	0,08	5,1	131	185	1935	25,7	3,8	9,9	33,3	12,3	707	745
29	28,5	1,5	12,3	51,5	0,82	0,71	2,2	1,16	0,69	94,8	221	0,07	5,2	125	214	2002	38,9	5,1	9,9	35,8	17,9	757	1170
30	29,5	1,6	12,8	54,6	0,90	0,69	2,3	1,21	0,72	105	223	0,08	5,4	129	244	2197	46,4	5,4	9,6	36,5	19,3	740	1428
31	30,5	1,5	12,3	51,4	0,88	0,61	2,3	1,14	0,71	105	229	0,08	5,3	122	247	2165	47,2	6,2	10,3	39,6	21,0	805	1540
32	31,5	1,7	13,7	59,7	0,96	0,59	2,5	1,09	0,78	110	226	0,08	5,6	128	267	2288	52,2	5,4	9,7	36,6	21,4	791	1766
33	32,5	1,5	12,8	52,5	0,85	0,61	2,3	1,05	0,72	102	231	0,07	5,3	117	250	2084	49,4	5,0	8,7	33,8	20,1	780	1655
34	33,5	1,6	13,0	55,8	0,79	0,63	2,3	1,06	0,73	103	194	0,07	5,3	113	248	2036	48,3	4,8	8,1	31,5	20,0	775	1634
36	35,5	1,6	13,4	60,7	0,70	0,59	2,4	0,99	0,76	108	176	0,07	5,4	106	222	1907	45,6	3,5	6,8	27,5	17,7	744	1470
38	37,5	1,3	13,2	62,4	0,67	0,60	2,4	0,96	0,75	105	175	0,06	5,1	97,6	217	1809	48,9	3,1	5,8	22,8	16,1	719	1492
39	38,5	1,3	12,4	55,6	0,60	0,57	2,3	0,97	0,72	97	186	0,06	4,8	87,1	204	1616	44,3	3,2	5,7	22,5	15,8	758	1362
40	39,5	1,4	13,1	62,7	0,59	0,58	2,3	0,91	0,74	98,8	164	0,06	4,9	89,8	202	1640	45,5	3,3	5,9	24,1	15,1	739	1313
41	40,5	1,3	12,4	52,4	0,58	0,62	2,2	0,73	0,68	95,9	203	0,05	4,9	83,8	215	1627	46,8	3,0	7,5	23,1	14,4	805	1225
42	41,5	1,5	13,8	61,5	0,62	0,56	2,4	0,73	0,76	110	211	0,07	5,8	97,5	306	2025	68,1	2,9	7,6	26,6	15,2	944	1351
43	42,5	1,4	13,3	53,1	0,66	0,68	2,4	0,72	0,71	102	200	0,06	5,2	94,1	308	2092	62,1	3,6	8,9	26,7	17,5	1077	1674
44	43,5	1,5	14,4	60,1	0,65	0,67	2,5	0,74	0,79	112	205	0,07	5,7	102	349	2183	72,6	2,8	8,5	26,8	16,5	1155	1560
45	44,5	1,3	13,3	55,4	0,55	0,50	2,4	0,65	0,75	103	181	0,06	5,1	85,6	290	1801	63,2	2,3	7,5	26,5	15,0	1140	1198
46	45,5	1,5	14,0	56,5	0,59	0,40	2,4	0,65	0,76	103	172	0,06	5,3	85,2	278	1784	60,5	1,9	6,9	25,8	13,2	1044	1090
47	46,5	1,3	12,1	56,0	0,53	0,37	2,1	0,65	0,67	94,0	230	0,06	4,8	80,1	239	1522	49,4	1,8	6,3	24,4	11,4	913	881
48	47,5	1,7	16,6	65,6	0,72	0,49	2,9	0,79	0,89	127	223	0,09	6,6	111	387	2519	86,5	2,4	8,9	29,7	15,9	1131	1515
49	48,5	1,5	13,8	55,2	0,57	0,40	2,4	0,67	0,74	106	204	0,07	5,5	93,3	312	2078	73,4	2,1	8,2	27,9	15,8	1094	1266
50	49,5	1,5	14,3	54,4	0,59	0,35	2,6	0,64	0,79	109	172	0,07	5,6	87,2	294	1915	63,6	2,0	7,0	24,2	13,5	1033	1084
51	50,5	1,5	14,3	55,5	0,59	0,31	2,6	0,66	0,79	110	202	0,07	5,6	84,1	270	1756	56,7	5,4	6,6	23,6	13,7	1060	979
52	51,5	1,4	14,2	55,3	0,61	0,32	2,5	0,67	0,76	102	159	0,08	5,4	78,1	266	1714	51,2	1,8	6,1	21,0	11,7	976	954
53	52,5	1,4	13,6	51,6	0,58	0,32	2,4	0,66	0,74	106	165	0,09	5,6	76,2	303	1998	55,8	2,6	8,3	27,9	17,2	1190	1036
54	53,5	1,4	14,3	54,4	0,62	0,35	2,5	0,68	0,79	113	177	0,11	6,0	90,8	344	2126	71,7	2,2	7,6	27,1	14,0	1133	1112
55	54,5	1,5	15,2	57,9	0,60	0,36	2,7	0,69	0,83	119	195	0,11	6,3	100	361	2087	76,3	2,3	7,5	27,1	14,1	1163	1088
56	55,5	1,5	14,1	55,8	0,68	0,45	2,5	0,80	0,78	114	253	0,15	7,8	103	457	2326	101,9	2,2	7,2	31,3	14,1	1130	1265
57	56,5	1,3	14,0	56,7	0,53	0,32	2,4	0,64	0,78	106	167	0,10	5,8	87	316	1781	63,0	2,1	6,7	24,7	12,7	1103	893
58	57,5	1,3	13,6	58,7	0,54	0,34	2,4	0,67	0,76	109	170	0,10	5,9	96,4	323	1806	64,4	1,7	6,6	24,7	11,2	1027	883
59	58,5	1,3	12,9	55,4	0,52	0,32	2,3	0,65	0,71	99,6	153	0,09	5,3	84,0	278	1554	58,2	1,7	5,6	23,2	10,1	982	779
60	59,5	1,4	13,8	59,2	0,58	0,35	2,4	0,68	0,76	106	174	0,10	5,9	84,2	318	1736	67,5	2,0	5,8	26,5	11,2	1068	893
61	60,5	1,4	13,3	60,0	0,53	0,30	2,3	0,65	0,74	101	175	0,10	5,8	75,2	271	1563	61,7	1,7	5,1	24,7	11,3	1017	775
62	61,5	1,4	13,4	56,7	0,63	0,33	2,4	0,75	0,72	104	195	0,16	6,7	79,0	340	1896	80,5	2,4	6,6	28,2	13,4	1191	942
63	62,5	1,3	12,0	63,6	0,42	0,22	2,1	0,61	0,65	85,6	134	0,10	5,1	58,6	166	1082	40,7	1,2	3,4	20,2	8,9	703	517
64	63,5	1,3	12,7	61,8	0,48	0,25	2,2	0,63	0,70	93,2	140	0,11	5,5	64,1	206	1264	48,7	1,3	3,9	22,9	9,0	816	622
65	64,5	1,5	13,5	51,7	0,69	0,38	2,4	0,79	0,73	111	213	0,17	7,										

Tabelle A-6- 2.: Elementgesamtgehalte für Sedimente des Kern E2 (Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, P, und Fe als Oxide in [%], alle anderen Elemente in [mg/kg], Tiefe [cm])

Probe	Tiefe	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb
58	57,5	1,3	13,6	58,7	0,54	0,34	2,4	0,67	0,76	109	170	0,10	5,9	96,4	323	1806	64,4	1,7	6,6	24,7	11,2	1027	883
59	58,5	1,3	12,9	55,4	0,52	0,32	2,3	0,65	0,71	99,6	153	0,09	5,3	84,0	278	1554	58,2	1,7	5,6	23,2	10,1	982	779
60	59,5	1,4	13,8	59,2	0,58	0,35	2,4	0,68	0,76	106	174	0,10	5,9	84,2	318	1736	67,5	2,0	5,8	26,5	11,2	1068	893
61	60,5	1,4	13,3	60,0	0,53	0,30	2,3	0,65	0,74	101	175	0,10	5,8	75,2	271	1563	61,7	1,7	5,1	24,7	11,3	1017	775
62	61,5	1,4	13,4	56,7	0,63	0,33	2,4	0,75	0,72	104	195	0,16	6,7	79,0	340	1896	80,5	2,4	6,6	28,2	13,4	1191	942
63	62,5	1,3	12,0	63,6	0,42	0,22	2,1	0,61	0,65	85,6	134	0,10	5,1	58,6	166	1082	40,7	1,2	3,4	20,2	8,9	703	517
64	63,5	1,3	12,7	61,8	0,48	0,25	2,2	0,63	0,70	93,2	140	0,11	5,5	64,1	206	1264	48,7	1,3	3,9	22,9	9,0	816	622
65	64,5	1,5	13,5	51,7	0,69	0,38	2,4	0,79	0,73	111	213	0,17	7,2	84,5	408	2278	97,5	2,8	7,9	28,6	15,6	1315	1150
66	65,5	1,5	14,1	52,5	0,71	0,41	2,6	0,79	0,77	116	240	0,15	7,1	94,5	438	2484	105	3,0	8,7	30,5	16,3	1406	1272
68	67,5	1,5	14,7	59,6	0,57	0,34	2,6	0,67	0,81	112	187	0,13	6,7	92,4	310	1972	77,7	1,9	5,4	26,2	11,2	999	1042
69	68,5	1,5	14,3	60,7	0,52	0,31	2,5	0,73	0,81	115	208	0,11	6,4	92,6	295	1880	70,6	2,1	5,8	27,4	12,5	1012	981
70	69,5	1,5	14,5	64,8	0,51	0,31	2,6	0,65	0,82	114	203	0,11	6,5	92,7	304	1902	70,7	1,9	5,4	27,5	11,4	978	963
71	70,5	1,3	12,3	64,9	0,41	0,27	2,1	0,59	0,64	91,7	182	0,08	5,1	73,9	184	1359	42,7	1,5	3,4	22,0	7,9	687	652
72	71,5	1,4	13,4	57,8	0,55	0,38	2,3	0,71	0,71	106	178	0,14	6,3	82,2	281	2179	73,3	2,6	6,0	30,2	12,0	953	1213
74	73,5	1,4	13,1	53,9	0,56	0,43	2,3	0,69	0,71	102	187	0,15	6,6	81,2	335	2195	84,1	2,0	6,1	32,4	12,2	949	1087
76	75,5	1,5	12,9	52,0	0,59	0,45	2,3	0,64	0,70	102	238	0,12	6,1	78,5	315	2183	92,6	2,0	6,5	28,4	12,7	955	1043
77	76,5	1,5	12,9	49,8	0,59	0,48	2,4	0,67	0,71	107	187	0,15	6,6	88,0	345	2261	103	2,1	6,3	28,8	13,2	982	1148
78	77,5	1,5	13,6	51,1	0,58	0,46	2,5	0,69	0,72	113	193	0,19	7,0	92,8	337	2180	104	1,7	5,9	26,2	12,7	957	1129
80	79,5	1,4	13,6	49,7	0,66	0,37	2,5	0,77	0,75	117	257	0,24	7,8	103	387	2215	112	2,0	6,3	32,3	16,3	1173	1157
82	81,5	1,5	14,2	51,8	0,71	0,43	2,6	0,79	0,78	119	276	0,22	8,6	110	555	2973	140	2,6	8,4	33,1	16,6	1282	1450
84	83,5	1,4	14,1	53,0	0,73	0,49	2,5	0,79	0,78	119	279	0,17	8,0	122	596	2931	159	2,5	7,6	32,2	17,6	1258	1653
86	85,5	1,7	15,9	60,1	0,79	0,57	2,9	0,82	0,90	143	321	0,16	8,6	127	673	3152	173	3,2	8,6	34,9	18,9	1414	1798
87	86,5	1,5	14,3	54,0	0,69	0,53	2,6	0,71	0,80	123	252	0,12	7,3	110	571	2629	145	2,2	7,1	31,0	16,7	1228	1498
88	87,5	1,4	13,6	53,6	0,61	0,48	2,5	0,67	0,74	114	246	0,10	6,5	97,1	439	2301	120	2,3	6,6	31,0	15,7	1139	1302
90	89,5	1,3	12,5	48,9	0,68	0,43	2,2	0,91	0,70	107	221	0,25	9,1	99,2	464	2215	121	2,4	7,2	32,6	15,6	1138	1248
92	91,5	1,5	14,0	53,9	0,63	0,43	2,5	0,70	0,78	111	195	0,12	7,1	99	460	2167	100	2,0	7,0	30,7	14,1	1143	1162
94	93,5	1,4	13,8	60,1	0,57	0,38	2,4	0,66	0,74	106	170	0,09	6,3	87,8	365	1874	79,0	1,9	5,7	30,6	13,5	1001	1009
96	95,5	1,5	15,7	63,4	0,64	0,40	2,7	0,77	0,86	122	229	0,12	7,0	101	398	2177	84,2	2,3	7,5	29,8	13,5	1152	1120
98	97,5	1,4	13,6	49,5	0,73	0,53	2,4	0,83	0,74	120	228	0,16	8,5	105	716	2705	134	2,9	8,4	40,0	17,8	1549	1389
100	99,5	1,5	15,0	54,0	0,67	0,64	2,6	0,72	0,79	121	220	0,08	6,7	103	682	2647	114	2,8	8,5	37,7	16,7	1656	1314
101	100,5	1,4	14,2	51,2	0,64	0,58	2,5	0,71	0,75	111,7	194	0,08	6,1	94,4	577	2379	96,5	2,4	7,1	34,4	15,0	1609	1181
102	101,5	1,2	12,3	47,1	0,57	0,57	2,2	0,68	0,68	108	188	0,07	5,7	93,2	576	2457	95,8	2,1	8,2	37,6	15,2	1651	1176
104	103,5	1,3	12,8	51,6	0,49	0,55	2,3	0,69	0,70	107	184	0,08	5,8	89,6	539	1948	70,2	2,1	5,9	41,0	12,7	1050	841
106	105,5	1,2	11,9	52,5	0,48	0,46	2,1	0,64	0,63	93,5	214	0,06	5,1	73,2	367	1609	57,0	1,6	5,1	38,5	12,7	829	649
108	107,5	1,4	13,5	49,2	0,59	0,40	2,4	0,68	0,73	108	246	0,09	5,8	92,7	616	2075	82,4	2,5	6,9	53,5	16,1	1348	918
110	109,5	1,6	14,6	50,2	0,66	0,46	2,7	0,71	0,77	116	321	0,09	6,4	130	765	2811	103	2,5	8,1	52,6	16,3	1346	1277
112	111,5	1,5	13,9	52,4	0,59	0,39	2,6	0,68	0,78	112	258	0,16	7,4	101	523	1977	71,7	1,8	7,1	40,1	13,6	901	727
114	113,5	1,4	13,5	50,8	0,55	0,40	2,5	0,62	0,75	107	188	0,09	6,2	75,4	472	1921	64,4	2,1	7,2	43,2	14,4	922	676
116	115,5	1,4	13,1	51,3	0,70	0,42	2,4	0,73	0,72	106	180	0,08	5,9	74,1	464	2176	70,8	2,2	8,3	46,2	14,9	933	698
118	117,5	1,6	16,3	65,3	0,79	0,48	2,9	0,75	0,89	135	347	0,12	7,9	150	624	2449	78,0	2,6	8,3	53,2	13,6	1239	712
120	119,5	1,4	13,9	55,1	0,55	0,40	2,5	0,63	0,75	109	221	0,07	5,9	79,7	368	1866	58,2	1,7	5,9	36,1	8,0	946	550

Tabelle A-6- 3: Mittelwertbildung der Elementgesamtgehalte der Sedimente des Kerns E2 für die Jahre 1962 bis 1962, (Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, P, und Fe als Oxide in [%], alle anderen Elemente in [mg/kg])

Datierung	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb
1962	1,4	13,7	57,5	0,62	0,60	2,42	0,71	0,75	110	211	0,07	5,8	98	306	2025	68,1	8,1	26,6	16,0	1079	9,3	1446
1961	1,5	14,2	59,4	0,61	0,42	2,48	0,70	0,77	107	199	0,06	5,4	95	313	2025	66,5	7,4	26,6	13,5	1029	7,1	1162
1960	1,5	14,2	55,1	0,59	0,35	2,52	0,66	0,77	108	208	0,07	5,6	92	301	1941	65,5	7,0	24,2	13,7	1041	7,1	1071
1959	1,4	14,2	55,3	0,60	0,36	2,51	0,69	0,79	107	184	0,07	5,5	86	285	1866	61,2	7,5	27,6	14,4	1144	7,0	1079
1958	1,3	13,4	58,0	0,56	0,33	2,35	0,68	0,74	111	192	0,11	6,3	91	356	2064	73,7	6,0	25,5	11,5	1057	7,2	854
1957	1,4	13,1	57,4	0,58	0,31	2,33	0,71	0,71	104	174	0,11	5,9	84	306	1711	66,5	6,0	25,5	12,4	1060	6,7	890
1956	1,4	13,8	61,6	0,51	0,32	2,42	0,67	0,76	102	182	0,13	6,2	75	305	1777	73,1	5,2	26,7	11,0	926	7,1	970
1955	1,5	13,1	51,7	0,58	0,46	2,38	0,67	0,71	108	192	0,11	6,2	87	275	1858	67,0	6,2	29,0	12,7	961	7,8	1102
1954	1,5	14,0	51,5	0,70	0,43	2,55	0,78	0,77	106	201	0,15	6,6	85	333	2205	96,0	7,4	32,5	16,8	1238	10,5	1420
1953	1,5	14,0	54,1	0,68	0,49	2,53	0,76	0,78	118	271	0,21	8,1	112	513	2706	137	7,3	32,1	16,2	1212	12,2	1402
1952	1,5	14,5	56,8	0,65	0,49	2,55	0,74	0,78	120	247	0,15	7,7	107	522	2493	132	7,5	34,5	15,4	1339	9,7	1208
1951	1,3	12,9	50,3	0,55	0,51	2,30	0,68	0,70	117	211	0,11	7,1	99	540	2351	103	6,6	41,0	14,3	1297	7,3	953
1950	1,5	13,8	51,2	0,62	0,41	2,52	0,68	0,75	106	205	0,08	5,7	89	535	2093	80,4	7,7	45,5	14,8	1025	6,0	845
1949	1,5	15,1	60,2	0,67	0,44	2,71	0,69	0,82	110	237	0,10	6,5	95	556	2221	77,4	7,1	44,7	10,8	1092	5,7	631

Tabelle A-7: Elementgesamtgehalte für Sedimente des Kern H7 (Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, P, und Fe als Oxide in [%], alle anderen Elemente in [mg/kg], Tiefe in [cm])

Probe	Tiefe	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	P	S	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb
1	0,5	1,23	9,8	74,6	1,73	0,93	0,54	0,11	6,16	0,51	0,14	79,7	154	93,8	181	1154	14,4	0,32	5,12	22,1	3,41	554	5,53	107
2	1,5	1,11	9,7	74,1	1,70	0,81	0,54	0,09	5,84	0,53	0,17	74,3	159	87,9	196	1078	11,3	0,58	5,14	29,5	3,66	580	5,93	117
3	2,5	1,17	9,5	74,0	1,65	0,81	0,53	0,08	5,84	0,59	0,17	73,4	169	91,2	203	1096	11,6	0,57	5,13	27,9	3,47	571	6,20	120
4	3,5	1,13	9,7	72,9	1,73	0,94	0,57	0,11	6,03	0,62	0,24	82,4	208	117	277	1362	14,3	0,77	7,05	32,6	4,23	699	7,64	157
5	4,5	1,21	10,5	67,9	1,90	1,11	0,62	0,12	5,92	1,14	0,31	81,3	247	144	321	1873	15,3	1,50	11,9	39,9	4,55	834	4,87	190
6	5,5	1,20	9,8	70,7	1,73	1,05	0,57	0,12	5,75	1,11	0,27	75,0	221	128	282	1599	14,3	0,86	10,1	39,1	4,80	789	6,53	174
7	6,5	1,06	9,8	71,8	1,83	1,12	0,60	0,14	6,28	1,14	0,28	82,7	214	147	301	1774	14,1	1,26	10,3	33,9	4,01	788	6,97	180
8	7,5	1,25	11,4	55,5	2,11	1,18	0,68	0,15	6,23	1,29	0,38	76,9	226	142	283	1647	12,6	2,20	11,3	50,1	4,50	918	1,62	187
9	8,5	1,15	10,4	67,5	1,88	1,07	0,62	0,13	5,89	1,36	0,32	75,7	254	154	336	1875	14,4	1,56	12,2	42,9	4,66	881	5,72	204
10	9,5	1,13	10,4	64,3	1,92	1,13	0,64	0,14	6,17	1,41	0,37	79,8	283	186	381	2326	16,0	1,60	14,4	45,5	4,86	923	4,87	237
11	10,5	1,14	9,8	70,5	1,75	1,14	0,56	0,13	6,51	1,62	0,34	76,1	244	161	353	1889	14,9	1,16	13,3	39,9	4,43	748	5,44	212
12	11,5	1,10	9,5	70,2	1,71	1,18	0,56	0,14	6,80	1,61	0,29	80,1	251	164	368	2064	15,0	1,08	15,9	49,5	5,06	798	6,39	193
13	12,5	1,15	10,2	70,2	1,84	1,28	0,59	0,15	7,01	1,70	0,34	84,8	262	195	414	2431	15,3	1,49	19,5	45,1	6,02	861	6,40	212
14	13,5	1,12	9,7	68,6	1,74	1,18	0,55	0,14	6,65	1,76	0,28	80,7	235	165	391	2147	14,9	1,21	16,9	35,9	4,22	724	6,20	191
15	14,5	1,14	9,3	74,0	1,63	1,14	0,53	0,13	6,85	1,20	0,21	85,2	201	148	322	1880	15,6	1,09	14,4	39,1	4,02	723	7,67	175
16	15,5	1,16	9,2	76,6	1,56	1,07	0,51	0,12	6,52	0,94	0,15	73,6	185	133	281	1612	12,1	1,12	12,2	37,4	3,92	663	6,66	150
17	16,5	1,23	9,7	68,7	1,73	1,39	0,56	0,19	7,07	2,17	0,32	77,1	295	216	451	2697	15,1	1,80	22,6	45,8	5,09	899	6,49	225
18	17,5	1,17	10,2	62,4	1,89	1,47	0,60	0,21	7,05	2,62	0,42	79,0	335	237	518	2836	16,4	2,25	24,9	46,8	5,60	1038	5,31	250
19	18,5	1,16	10,1	62,7	1,86	1,53	0,61	0,21	7,07	2,44	0,46	80,8	330	255	564	3036	16,6	1,94	27,1	53,9	6,13	978	5,04	262
20	19,5	1,21	10,2	61,4	1,84	1,61	0,59	0,27	8,02	3,10	0,49	85,8	325	252	583	3047	19,2	2,15	25,2	50,8	5,95	947	4,81	302
21	20,5	1,04	8,8	56,0	1,62	1,41	0,53	0,24	7,32	2,62	0,38	79,6	296	228	519	2628	18,5	1,86	23,6	50,4	5,43	876	6,20	266
22	21,5	1,22	10,6	54,8	1,90	1,51	0,61	0,18	6,43	1,99	0,46	83,2	412	257	618	2961	18,0	3,40	25,9	57,1	7,66	1007	4,10	305
23	22,5	1,26	11,2	52,0	2,05	1,63	0,65	0,19	6,73	2,11	0,51	83,3	503	288	750	3332	20,1	4,28	31,9	67,7	9,22	1237	3,88	353
24	23,5	1,23	11,1	56,3	2,05	1,77	0,66	0,19	7,08	2,81	0,55	83,3	526	319	823	3563	20,9	3,68	38,7	73,0	6,64	1299	3,39	380
25	24,5	1,26	10,5	56,4	1,93	1,85	0,64	0,22	7,87	3,20	0,59	81,0	525	362	873	4065	24,0	3,81	40,4	71,0	6,22	1165	4,92	436
26	25,5	1,26	10,5	55,3	1,92	1,96	0,65	0,24	8,64	3,71	0,63	84,6	617	406	1031	4439	28,5	4,23	48,3	80,7	6,38	1269	5,57	505
27	26,5	1,37	11,6	50,6	2,05	1,83	0,70	0,17	7,87	2,65	0,66	89,8	760	421	1315	4519	35,1	5,40	51,4	94,5	6,30	1513	4,35	604
28	27,5	1,25	11,9	54,0	2,12	1,24	0,67	0,13	7,65	1,99	0,54	91,1	591	323	1098	3496	36,9	4,15	34,2	77,4	8,28	1600	3,86	556
29	28,5	1,28	11,7	55,2	2,13	1,22	0,68	0,13	7,78	1,72	0,50	95,2	582	325	1117	3485	39,1	4,24	31,6	79,3	8,66	1627	5,25	598
30	29,5	1,18	11,5	53,4	2,05	1,11	0,67	0,12	8,08	1,70	0,53	88,8	657	345	1221	3838	42,0	4,33	40,5	90,9	8,93	1591	3,94	555
31	30,5	1,06	10,2	51,8	1,92	0,98	0,59	0,12	7,86	1,93	0,52	80,0	551	296	937	3316	38,4	3,25	34,2	74,0	7,80	1347	2,75	428
32	31,5	1,01	10,2	58,1	1,89	0,95	0,61	0,11	7,91	1,53	0,45	78,2	488	246	780	3218	33,9	2,68	24,0	75,0	8,46	1175	3,99	389
33	32,5	1,09	11,1	54,5	1,99	1,06	0,65	0,13	8,69	1,44	0,52	83,5	641	265	1027	3744	35,1	4,15	32,1	83,7	10,8	1461	3,55	485
34	33,5	1,04	10,3	52,5	1,90	1,19	0,59	0,12	8,06	1,31	0,51	81,6	570	251	903	3566	39,4	3,18	28,0	70,3	9,81	1258	4,20	450
35	34,5	0,87	9,4	51,5	1,78	0,94	0,50	0,10	7,66	1,23	0,45	84,9	397	212	583	2484	33,3	1,87	21,8	52,2	8,11	960	4,13	253
36	35,5	0,99	10,2	56,2	1,92	0,82	0,59	0,11	7,71	0,78	0,34	84,4	352	160	558	2227	27,6	1,56	14,3	46,2	6,62	915	3,19	248
37	36,5	0,90	9,5	53,1	1,79	0,60	0,53	0,10	6,20	0,53	0,21	68,6	258	100	465	1671	19,5	1,50	8,1	48,4	8,00	1014	0,75	215
38	37,5	1,18	12,1	56,9	2,12	0,69	0,68	0,14	7,77	0,55	0,28	92,2	336	130	639	2286	26,8	1,58	8,7	50,3	6,73	1037	2,57	316
39	38,5	0,98	10,8	58,5	1,99	0,59	0,57	0,11	6,36	0,39	0,20	87,2	167	84,8	410	1156	18,3	0,55	4,0	38,0	6,06	708	2,49	190
40	39,5	1,25	12,6	65,3	2,18	0,52	0,69	0,14	6,72	0,31	0,15	98,5	125	75,8	525	1104	17,2	0,50	3,4	37,7	6,30	612	3,51	221
41	40,5	1,29	13,1	63,0	2,30	0,50	0,74	0,15	6,32	0,31	0,14	99,9	116	70,0	698	1169	19,0	0,64	3,0	48,8	6,05	586	2,36	283
42	41,5	1,28	13,1	65,4	2,31	0,48	0,75	0,13	6,26	0,31	0,14	102	114	67,8	690	1148	23,2	0,78	3,0	51,4	6,71	585	3,54	267
43	42,5	1,27	12,9	68,3	2,18	0,36	0,71	0,10	5,73	0,19	0,08	92,8	100	54,5	219	647	19,0	0,13	1,9	19,0	4,01	490	3,80	118
44	43,5	1,42	15,3	74,8	2,57	0,35	0,85	0,12	5,78	0,17	0,05	101	107	52,6	53,6	344	12,7	0,00	1,4	6,10	1,48	525	2,31	71,5
45	44,5	1,30	13,2	64,5	2,32	0,31	0,77	0,16	5,25	0,15	0,03	92,1	97,8	46,4	37,9	236	10,5	0,00	0,78	3,84	2,01	479	1,88	58,9
46	45,5	1,29	13,1	68,6	2,23	0,29	0,76	0,15	4,98	0,13	0,03	87,4	91,3	40,8	32,7	189	9,7	0,00	0,83	3,77	2,11	474	2,31	53,0
47	46,5	1,29	13,1	69,9	2,13	0,27	0,71	0,13	4,67	0,12	0,02	80,0	84,4	36,7	30,6	163	8,9	0,03	0,49	3,11	1,64	421	2,05	46,0
48	47,5	1,25	13,1	68,8	2,25	0,29	0,76	0,16	4,94	0,13	0,02	91,3	95,4	40,9	31,3	164	9,0	0,00	0,60	3,62	2,15	464	1,48	50,0
49	48,5	1,24	12,8	68,6	2,16	0,29	0,74	0,16	4,82	0,13	0,02	85,3	95,6	39,0	27,4	150	8,9	0,01	0,56	3,05	1,72	465	2,03	47,3
51	50,5	1,27	12,7	67,0	2,15	0,28	0,72	0,16	4,66	0,12	0,02	85,6	88,5	36,6	26,5	130	8,5	0,07	0,46	2,72	1,28	447	1,52	44,5
54	53,5	1,26	12,7	62,9	2,19	0,29	0,74	0,14	4,43	0,14	0,02	80,9	85,1	37,2	23,8	129	7,5	0,03	0,43	2,40	1,50	429	0,25	42,0
57	56,5	1,15	11,8	73,7	1,98	0,22	0,71	0,05	3,90	0,11	0,02	75,0	86,9	34,6	20,8	109	7,3	0,00	0,61	2,09	1,44	389	3,26	38,8
63	62,5	0,98	10,9	73,8	1,86	0,20	0,67	0,04	3,58	0,09	0,02	69,2	85,8	32,2	19,0	99	7,0	0,09	0,52	2,37	1,60	381	3,88	35,1
66	65,5	1,10	11,2	74,9	1,88	0,21	0,68	0,07	3,68	0,10	0,01	71,4	78,6	31,7	18,9	99	6,6	0,14	0,43	3,47	1,30	372	2,97	36,0
6																								

Tabelle A-8: Ergebnisse der Signifikanztests (t-Test nach Student) auf Überprüfung der Elementkonzentrationsunterschiede zwischen der Ton-Schluff- und der Sandfraktion

	Echthausen			Harkortsee		Urfsee	
	Fraktion	Mittelwert	Signifikanz	Mittelwert	Signifikanz	Mittelwert	Signifikanz
MgO (%)	S	1,3	0,000	1,1	0,000	1,4	0,090
	TU	1,5		1,2		1,5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	S	12,2	0,000	10,1	0,000	15,3	0,002
	TU	13,6		11,7		17,5	
SiO <sub>2</sub> (%)	S	73,5	0,000	72,3	0,000	57,3	0,575
	TU	60,2		58,5		56,2	
S (%)	S	0,40	0,073	0,2	0,088	0,17	0,104
	TU	0,44		0,3		0,18	
K <sub>2</sub> O (%)	S	2,17	0,000	1,8	0,000	2,8	0,030
	TU	2,42		2,1		3,0	
CaO (%)	S	0,73	0,650	0,87	0,742	1,0	0,079
	TU	0,77		0,84		0,90	
TiO <sub>2</sub> (%)	S	0,70	0,002	0,6	0,000	0,79	0,007
	TU	0,74		0,7		0,87	
V (mg/kg)	S	106	0,022	85,7	0,009	120	0,192
	TU	101		79,9		127	
Cr (mg/kg)	S	216	0,003	234	0,133	121	0,267
	TU	179		283		126	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	S	6,0	0,170	6,7	0,007	8,1	0,192
	TU	5,7		5,9		8,5	
Ni (mg/kg)	S	103	0,000	159	0,508	134	0,200
	TU	86		145		128	
Cu (mg/kg)	S	317	0,470	403	0,949	92,4	0,350
	TU	298		407		91,7	
Zn (mg/kg)	S	1934	0,156	1825	0,564	511	0,676
	TU	1808		1674		522	
As (mg/kg)	S	64	0,464	18,5	0,523	25,3	0,819
	TU	60		17,3		25,4	
Cd (mg/kg)	S	6,5	0,831	14,4	0,783	3,3	0,901
	TU	6,6		13,6		3,3	
Sn (mg/kg)	S	29,5	0,283	41,5	0,630	12,6	0,961
	TU	28,1		39,5		12,5	
Sb (mg/kg)	S	12,0	0,733	4,2	0,087	4,01	0,947
	TU	12,3		5,1		4,05	
Ba (mg/kg)	S	877	0,136	615	0,000	733	0,327
	TU	946		966		759	
Tl (mg/kg)	S	9,5	0,000	7,1	0,000	3,90	0,076
	TU	5,8		1,6		1,42	
Pb (mg/kg)	S	943	0,632	202	0,470	569	0,000
	TU	908		223		587	
Br (mg/kg)	S	11,7	0,685	6,2	0,066	13,7	0,245
	TU	11,5		5,4		13,7	

Signifikanter Mittelwertunterschied für  $p > 0,05$

Tabelle A-9: Korrelationsmatrix der Gesamtgehalte für den Kern U3 (n=24)

	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb	Br
Mg	1,00																									
Al	<b>0,91</b>	1,00																								
Si	<b>0,69</b>	<u>0,39</u>	1,00																							
P	-0,02	0,19	-0,29	1,00																						
S	<u>-0,38</u>	-0,08	<b>-0,62</b>	<b>0,69</b>	1,00																					
K	<b>0,92</b>	<b>1,00</b>	<u>0,42</u>	0,14	-0,12	1,00																				
Ca	<b>-0,77</b>	<b>-0,89</b>	-0,20	0,00	0,12	<b>-0,90</b>	1,00																			
Ti	<b>0,84</b>	<b>0,96</b>	0,33	0,14	-0,12	<b>0,96</b>	<b>-0,86</b>	1,00																		
V	<b>0,89</b>	<b>0,99</b>	<u>0,38</u>	0,20	-0,05	<b>0,99</b>	<b>-0,89</b>	<b>0,95</b>	1,00																	
Cr	<b>0,81</b>	<b>0,90</b>	0,34	<u>0,39</u>	0,08	<b>0,88</b>	<b>-0,68</b>	<b>0,86</b>	<b>0,90</b>	1,00																
Mn	0,19	0,26	0,15	<u>0,42</u>	<u>0,42</u>	0,25	-0,11	0,11	0,34	<u>0,35</u>	1,00															
Fe	<b>0,74</b>	<b>0,90</b>	0,27	<u>0,45</u>	0,17	<b>0,88</b>	<b>-0,72</b>	<b>0,86</b>	<b>0,92</b>	<b>0,91</b>	<u>0,52</u>	1,00														
Ni	-0,19	0,11	-0,48	<b>0,88</b>	<b>0,83</b>	0,07	0,00	0,12	0,14	0,27	0,39	<u>0,42</u>	1,00													
Cu	<u>-0,38</u>	-0,03	<b>-0,69</b>	<b>0,59</b>	<b>0,72</b>	-0,08	0,09	0,08	-0,01	0,13	0,07	0,22	<b>0,78</b>	1,00												
Zn	-0,13	0,22	<b>-0,57</b>	<b>0,79</b>	<b>0,80</b>	0,17	-0,10	0,27	0,25	<u>0,39</u>	0,32	<u>0,49</u>	<b>0,89</b>	<b>0,91</b>	1,00											
As	0,33	<b>0,60</b>	-0,14	<b>0,67</b>	<b>0,58</b>	<b>0,57</b>	<u>-0,45</u>	<b>0,55</b>	<b>0,65</b>	<b>0,72</b>	<b>0,63</b>	<b>0,83</b>	<b>0,68</b>	<b>0,59</b>	<b>0,80</b>	1,00										
Rb	<b>0,90</b>	<b>0,99</b>	<u>0,37</u>	0,16	-0,08	<b>1,00</b>	<b>-0,91</b>	<b>0,96</b>	<b>0,99</b>	<b>0,88</b>	0,25	<b>0,89</b>	0,11	-0,04	0,21	<b>0,59</b>	1,00									
Sr	<b>0,83</b>	<b>0,97</b>	0,30	0,27	0,03	<b>0,97</b>	<b>-0,84</b>	<b>0,97</b>	<b>0,98</b>	<b>0,91</b>	0,29	<b>0,94</b>	0,26	0,14	0,37	<b>0,69</b>	<b>0,98</b>	1,00								
Ag	<b>-0,54</b>	-0,26	<b>-0,69</b>	<b>0,69</b>	<b>0,81</b>	-0,30	0,32	-0,24	-0,21	-0,06	<u>0,38</u>	0,10	<b>0,82</b>	<b>0,80</b>	<b>0,81</b>	<u>0,51</u>	-0,26	-0,11	1,00							
Cd	-0,12	0,12	<u>-0,40</u>	<b>0,71</b>	<b>0,72</b>	0,09	0,02	0,10	0,18	0,32	<b>0,64</b>	<b>0,48</b>	<b>0,80</b>	<b>0,65</b>	<b>0,79</b>	<b>0,75</b>	0,12	0,25	<b>0,81</b>	1,00						
Sn	<b>-0,82</b>	<b>-0,66</b>	<b>-0,62</b>	0,29	<u>0,51</u>	<b>-0,70</b>	<b>0,70</b>	<b>-0,60</b>	<b>-0,65</b>	<u>-0,44</u>	-0,03	<u>-0,40</u>	<u>0,42</u>	<b>0,65</b>	<u>0,46</u>	0,03	<b>-0,69</b>	<b>-0,55</b>	<b>0,71</b>	<u>0,34</u>	1,00					
Sb	-0,27	0,03	<b>-0,60</b>	<b>0,54</b>	<b>0,76</b>	-0,02	0,03	0,02	0,06	0,18	<u>0,43</u>	0,29	<b>0,69</b>	<b>0,78</b>	<b>0,83</b>	<b>0,67</b>	0,02	0,14	<b>0,83</b>	<b>0,75</b>	<b>0,58</b>	1,00				
Ba	0,08	<u>0,44</u>	<u>-0,43</u>	<b>0,60</b>	<b>0,65</b>	<u>0,40</u>	<u>-0,37</u>	<u>0,46</u>	<u>0,47</u>	<u>0,51</u>	<u>0,34</u>	<b>0,65</b>	<b>0,76</b>	<b>0,79</b>	<b>0,89</b>	<b>0,85</b>	<b>0,44</b>	<b>0,56</b>	<b>0,64</b>	<b>0,66</b>	0,29	<b>0,80</b>	1,00			
Tl	-0,33	<b>-0,62</b>	0,32	-0,24	-0,29	<b>-0,60</b>	<b>0,72</b>	<b>-0,66</b>	<b>-0,62</b>	<u>-0,47</u>	-0,15	<b>-0,58</b>	<u>-0,41</u>	<u>-0,38</u>	<u>-0,51</u>	<b>-0,54</b>	<b>-0,64</b>	<b>-0,65</b>	-0,19	<u>-0,37</u>	0,26	<u>-0,38</u>	<b>-0,63</b>	1,00		
Pb	<b>-0,61</b>	-0,32	<b>-0,72</b>	<u>0,47</u>	<b>0,64</b>	<u>-0,37</u>	<u>0,37</u>	-0,20	-0,31	-0,13	-0,06	-0,06	<b>0,65</b>	<b>0,93</b>	<b>0,77</b>	0,36	-0,34	-0,16	<b>0,79</b>	<b>0,53</b>	<b>0,84</b>	<b>0,70</b>	<b>0,62</b>	-0,13	1,00	
Br	<b>0,69</b>	<b>0,85</b>	0,17	0,23	0,12	<b>0,85</b>	<b>-0,84</b>	<b>0,87</b>	<b>0,86</b>	<b>0,71</b>	0,23	<b>0,75</b>	0,24	0,08	0,31	<u>0,52</u>	<b>0,87</b>	<b>0,86</b>	-0,12	0,18	<b>-0,59</b>	0,10	<u>0,41</u>	<b>-0,75</b>	-0,22	1,00

**Fett:** hoch-signifikant auf dem 0,01% Niveau

unterstrichen: signifikant auf dem 0,05% Niveau

Tabelle A-10: Korrelationsmatrix der Gesamtgehalte für den Kern E2 (n=91)

	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb	Br
Mg	1,00																									
Al	<b>0,75</b>	1,00																								
Si	<b>-0,34</b>	<b>-0,50</b>	1,00																							
P	<b>0,75</b>	<b>0,49</b>	<b>-0,48</b>	1,00																						
S	<b>0,49</b>	<b>0,39</b>	<b>-0,56</b>	<b>0,74</b>	1,00																					
K	<b>0,77</b>	<b>0,98</b>	<b>-0,61</b>	<b>0,55</b>	<b>0,45</b>	1,00																				
Ca	<b>0,49</b>	0,09	<b>-0,21</b>	<b>0,85</b>	<b>0,66</b>	0,16	1,00																			
Ti	<b>0,77</b>	<b>0,97</b>	<b>-0,46</b>	<b>0,53</b>	<b>0,40</b>	<b>0,97</b>	0,18	1,00																		
V	<b>0,71</b>	<b>0,93</b>	<b>-0,63</b>	<b>0,56</b>	<b>0,51</b>	<b>0,95</b>	0,18	<b>0,92</b>	1,00																	
Cr	<b>0,66</b>	<b>0,71</b>	<b>-0,64</b>	<b>0,72</b>	<b>0,59</b>	<b>0,77</b>	<b>0,41</b>	<b>0,70</b>	<b>0,81</b>	1,00																
Mn	<b>0,34</b>	<b>0,45</b>	<b>-0,50</b>	<b>0,33</b>	0,09	<b>0,50</b>	0,11	<b>0,42</b>	<b>0,59</b>	<b>0,55</b>	1,00															
Fe	<b>0,53</b>	<b>0,72</b>	<b>-0,59</b>	<b>0,43</b>	<b>0,29</b>	<b>0,75</b>	0,09	<b>0,70</b>	<b>0,85</b>	<b>0,73</b>	<b>0,88</b>	1,00														
Ni	<b>0,73</b>	<b>0,56</b>	<b>-0,42</b>	<b>0,90</b>	<b>0,71</b>	<b>0,61</b>	<b>0,75</b>	<b>0,60</b>	<b>0,65</b>	<b>0,81</b>	<b>0,35</b>	<b>0,50</b>	1,00													
Cu	<b>0,45</b>	<b>0,73</b>	<b>-0,72</b>	<b>0,40</b>	<b>0,45</b>	<b>0,77</b>	0,01	<b>0,66</b>	<b>0,85</b>	<b>0,76</b>	<b>0,55</b>	<b>0,82</b>	<b>0,50</b>	1,00												
Zn	<b>0,70</b>	<b>0,79</b>	<b>-0,76</b>	<b>0,72</b>	<b>0,67</b>	<b>0,85</b>	<b>0,37</b>	<b>0,77</b>	<b>0,91</b>	<b>0,87</b>	<b>0,61</b>	<b>0,82</b>	<b>0,75</b>	<b>0,86</b>	1,00											
As	<b>0,45</b>	<b>0,72</b>	<b>-0,70</b>	<b>0,36</b>	<b>0,41</b>	<b>0,76</b>	-0,01	<b>0,67</b>	<b>0,87</b>	<b>0,71</b>	<b>0,73</b>	<b>0,90</b>	<b>0,43</b>	<b>0,89</b>	<b>0,87</b>	1,00										
Rb	<b>0,72</b>	<b>0,95</b>	<b>-0,69</b>	<b>0,54</b>	<b>0,45</b>	<b>0,98</b>	0,14	<b>0,93</b>	<b>0,97</b>	<b>0,79</b>	<b>0,58</b>	<b>0,81</b>	<b>0,60</b>	<b>0,83</b>	<b>0,90</b>	<b>0,84</b>	1,00									
Sr	<b>0,74</b>	<b>0,89</b>	<b>-0,62</b>	<b>0,74</b>	<b>0,65</b>	<b>0,90</b>	<b>0,45</b>	<b>0,90</b>	<b>0,90</b>	<b>0,79</b>	<b>0,43</b>	<b>0,67</b>	<b>0,77</b>	<b>0,70</b>	<b>0,88</b>	<b>0,70</b>	<b>0,90</b>	1,00								
Ag	<b>0,59</b>	<b>0,36</b>	<b>-0,50</b>	<b>0,85</b>	<b>0,76</b>	<b>0,43</b>	<b>0,81</b>	<b>0,41</b>	<b>0,43</b>	<b>0,58</b>	0,12	<b>0,22</b>	<b>0,75</b>	<b>0,26</b>	<b>0,58</b>	<b>0,23</b>	<b>0,42</b>	<b>0,66</b>	1,00							
Cd	<b>0,67</b>	<b>0,57</b>	<b>-0,63</b>	<b>0,90</b>	<b>0,74</b>	<b>0,63</b>	<b>0,70</b>	<b>0,59</b>	<b>0,63</b>	<b>0,76</b>	<b>0,32</b>	<b>0,45</b>	<b>0,87</b>	<b>0,52</b>	<b>0,79</b>	<b>0,44</b>	<b>0,65</b>	<b>0,79</b>	<b>0,81</b>	1,00						
Sn	<b>0,51</b>	<b>0,54</b>	<b>-0,66</b>	<b>0,62</b>	<b>0,56</b>	<b>0,61</b>	<b>0,35</b>	<b>0,50</b>	<b>0,66</b>	<b>0,79</b>	<b>0,37</b>	<b>0,57</b>	<b>0,68</b>	<b>0,79</b>	<b>0,75</b>	<b>0,56</b>	<b>0,64</b>	<b>0,62</b>	<b>0,51</b>	<b>0,69</b>	1,00					
Sb	<b>0,60</b>	<b>0,66</b>	<b>-0,79</b>	<b>0,70</b>	<b>0,77</b>	<b>0,73</b>	<b>0,46</b>	<b>0,67</b>	<b>0,78</b>	<b>0,73</b>	<b>0,40</b>	<b>0,59</b>	<b>0,65</b>	<b>0,68</b>	<b>0,84</b>	<b>0,70</b>	<b>0,77</b>	<b>0,85</b>	<b>0,75</b>	<b>0,75</b>	<b>0,67</b>	1,00				
Ba	<b>0,42</b>	<b>0,77</b>	<b>-0,74</b>	<b>0,36</b>	<b>0,41</b>	<b>0,79</b>	-0,05	<b>0,70</b>	<b>0,85</b>	<b>0,66</b>	<b>0,53</b>	<b>0,76</b>	<b>0,41</b>	<b>0,90</b>	<b>0,83</b>	<b>0,87</b>	<b>0,86</b>	<b>0,76</b>	<b>0,27</b>	<b>0,53</b>	<b>0,61</b>	<b>0,70</b>	1,00			
Tl	<b>0,54</b>	<b>0,61</b>	<b>-0,51</b>	<b>0,54</b>	<b>0,65</b>	<b>0,63</b>	<b>0,29</b>	<b>0,62</b>	<b>0,76</b>	<b>0,61</b>	<b>0,40</b>	<b>0,62</b>	<b>0,56</b>	<b>0,63</b>	<b>0,77</b>	<b>0,78</b>	<b>0,67</b>	<b>0,74</b>	<b>0,53</b>	<b>0,52</b>	<b>0,42</b>	<b>0,81</b>	<b>0,65</b>	1,00		
Pb	<b>0,60</b>	<b>0,68</b>	<b>-0,70</b>	<b>0,63</b>	<b>0,76</b>	<b>0,72</b>	<b>0,40</b>	<b>0,68</b>	<b>0,78</b>	<b>0,68</b>	<b>0,40</b>	<b>0,59</b>	<b>0,61</b>	<b>0,63</b>	<b>0,83</b>	<b>0,74</b>	<b>0,76</b>	<b>0,84</b>	<b>0,68</b>	<b>0,67</b>	<b>0,50</b>	<b>0,95</b>	<b>0,69</b>	<b>0,88</b>	1,00	
Br	<b>0,72</b>	<b>0,64</b>	<b>-0,66</b>	<b>0,74</b>	<b>0,59</b>	<b>0,72</b>	<b>0,48</b>	<b>0,65</b>	<b>0,74</b>	<b>0,74</b>	<b>0,52</b>	<b>0,63</b>	<b>0,73</b>	<b>0,63</b>	<b>0,86</b>	<b>0,67</b>	<b>0,77</b>	<b>0,78</b>	<b>0,63</b>	<b>0,79</b>	<b>0,55</b>	<b>0,75</b>	<b>0,65</b>	<b>0,67</b>	<b>0,74</b>	1,00

**Fett:** hoch-signifikant auf dem 0,01% Niveauunterstrichen: signifikant auf dem 0,05% Niveau

Tabelle A-11: Korrelationsmatrix der Gesamtgehalte für den Kern H7 (n=42)

	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb	Br
Mg	1,00																									
Al	<b>0,64</b>	1,00																								
Si	0,17	-0,12	1,00																							
P	0,15	-0,28	<b>-0,45</b>	1,00																						
S	0,01	-0,16	<b>-0,75</b>	<b>0,84</b>	1,00																					
K	<b>0,55</b>	<b>0,97</b>	<u>-0,30</u>	-0,18	0,00	1,00																				
Ca	0,17	<b>-0,38</b>	<u>-0,34</u>	<b>0,94</b>	<b>0,80</b>	<u>-0,30</u>	1,00																			
Ti	<b>0,70</b>	<b>0,96</b>	-0,19	-0,08	0,02	<b>0,96</b>	-0,19	1,00																		
V	<b>0,50</b>	<b>0,83</b>	-0,13	-0,23	-0,11	<b>0,80</b>	<u>-0,30</u>	<b>0,77</b>	1,00																	
Cr	0,03	-0,02	<b>-0,78</b>	<b>0,65</b>	<b>0,92</b>	0,11	<b>0,63</b>	0,12	0,00	1,00																
Mn	<b>0,30</b>	-0,07	-0,27	<b>0,82</b>	<b>0,51</b>	-0,02	<b>0,75</b>	0,07	0,04	0,29	1,00															
Fe	-0,12	-0,06	<b>-0,68</b>	<b>0,58</b>	<b>0,76</b>	0,05	<b>0,48</b>	0,03	0,14	<b>0,81</b>	<b>0,40</b>	1,00														
Ni	0,13	-0,12	<b>-0,67</b>	<b>0,85</b>	<b>0,96</b>	0,00	<b>0,83</b>	0,06	-0,05	<b>0,93</b>	<b>0,54</b>	<b>0,77</b>	1,00													
Cu	0,13	0,20	<b>-0,80</b>	<b>0,51</b>	<b>0,79</b>	<u>0,32</u>	<b>0,44</b>	<u>0,31</u>	<u>0,30</u>	<b>0,90</b>	0,29	<b>0,81</b>	<b>0,82</b>	1,00												
Zn	0,04	-0,15	<b>-0,72</b>	<b>0,82</b>	<b>0,96</b>	-0,02	<b>0,80</b>	0,02	-0,07	<b>0,95</b>	<b>0,53</b>	<b>0,84</b>	<b>0,98</b>	<b>0,85</b>	1,00											
As	-0,11	0,19	<b>-0,78</b>	0,25	<b>0,65</b>	<b>0,31</b>	0,15	0,24	0,29	<b>0,82</b>	-0,04	<b>0,79</b>	<b>0,64</b>	<b>0,88</b>	<b>0,69</b>	1,00										
Rb	<b>0,59</b>	<b>0,96</b>	-0,30	-0,15	0,00	<b>0,97</b>	-0,26	<b>0,94</b>	<b>0,90</b>	0,11	0,05	0,08	0,03	<u>0,36</u>	0,00	<u>0,33</u>	1,00									
Sr	0,06	0,06	<b>-0,71</b>	<b>0,68</b>	<b>0,78</b>	0,21	<b>0,64</b>	0,15	<u>0,30</u>	<b>0,70</b>	<b>0,60</b>	<b>0,73</b>	<b>0,77</b>	<b>0,72</b>	<b>0,77</b>	<b>0,55</b>	0,28	1,00								
Ag	0,15	0,02	<b>-0,77</b>	<b>0,71</b>	<b>0,93</b>	0,15	<b>0,70</b>	0,18	0,03	<b>0,97</b>	<b>0,40</b>	<b>0,74</b>	<b>0,95</b>	<b>0,89</b>	<b>0,95</b>	<b>0,73</b>	0,17	<b>0,72</b>	1,00							
Cd	0,12	-0,11	<b>-0,66</b>	<b>0,84</b>	<b>0,94</b>	0,00	<b>0,82</b>	0,05	-0,04	<b>0,93</b>	<b>0,54</b>	<b>0,78</b>	<b>0,99</b>	<b>0,83</b>	<b>0,97</b>	<b>0,64</b>	0,03	<b>0,76</b>	<b>0,94</b>	1,00						
Sn	0,02	0,01	<b>-0,80</b>	<b>0,61</b>	<b>0,87</b>	0,15	<b>0,57</b>	0,16	0,08	<b>0,93</b>	<b>0,32</b>	<b>0,80</b>	<b>0,88</b>	<b>0,96</b>	<b>0,91</b>	<b>0,82</b>	0,17	<b>0,70</b>	<b>0,93</b>	<b>0,88</b>	1,00					
Sb	-0,26	0,05	<b>-0,83</b>	0,26	<b>0,64</b>	0,19	0,22	0,08	0,13	<b>0,73</b>	0,09	<b>0,70</b>	<b>0,57</b>	<b>0,80</b>	<b>0,67</b>	<b>0,80</b>	0,21	<b>0,56</b>	<b>0,71</b>	<b>0,58</b>	<b>0,81</b>	1,00				
Ba	0,04	0,03	<b>-0,80</b>	<b>0,61</b>	<b>0,89</b>	0,18	<b>0,56</b>	0,17	0,00	<b>0,94</b>	0,25	<b>0,74</b>	<b>0,87</b>	<b>0,86</b>	<b>0,88</b>	<b>0,80</b>	0,16	<b>0,64</b>	<b>0,94</b>	<b>0,85</b>	<b>0,91</b>	<b>0,74</b>	1,00			
Tl	0,00	<b>-0,59</b>	<b>0,60</b>	0,19	-0,07	<b>-0,69</b>	<u>0,35</u>	<b>-0,52</b>	<u>-0,34</u>	-0,17	0,13	-0,13	0,03	<u>-0,30</u>	-0,02	<u>-0,38</u>	<b>-0,59</b>	-0,17	-0,16	0,01	-0,22	<b>-0,41</b>	-0,26	1,00		
Pb	0,16	0,17	<b>-0,78</b>	<b>0,56</b>	<b>0,84</b>	0,29	<b>0,50</b>	<u>0,30</u>	0,24	<b>0,93</b>	0,29	<b>0,81</b>	<b>0,86</b>	<b>0,98</b>	<b>0,88</b>	<b>0,87</b>	<b>0,33</b>	<b>0,70</b>	<b>0,93</b>	<b>0,85</b>	<b>0,96</b>	<b>0,77</b>	<b>0,92</b>	<b>-0,25</b>	1,00	
Br	0,11	0,08	<b>-0,67</b>	<b>0,44</b>	<b>0,78</b>	0,19	<b>0,48</b>	0,20	0,12	<b>0,86</b>	0,14	<b>0,63</b>	<b>0,76</b>	<b>0,80</b>	<b>0,77</b>	<b>0,76</b>	0,22	<b>0,59</b>	<b>0,85</b>	<b>0,74</b>	<b>0,81</b>	<b>0,71</b>	<b>0,80</b>	-0,10	<b>0,82</b>	1,00

**Fett:** hoch-signifikant auf dem 0,01% Niveau

unterstrichen: signifikant auf dem 0,05% Niveau

Tabelle A-13: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern U3

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As [mg/kg]	As [%]	Cd [mg/kg]	Cd [%]	Cr [mg/kg]	Cr [%]	Cu [mg/kg]	Cu [%]	Ni [mg/kg]	Ni [%]	Pb [mg/kg]	Pb [%]	Zn [mg/kg]	Zn [%]
2	1	0	0	0,144	9	0	0	1,2	1,9	1,88	2,3	0	0	4,2	1,3
2	2	0	0	0,94	58,6	0,39	0,3	3,3	5,2	6,04	7,5	58,6	14,3	42	12,7
2	3	3,73	23,6	0	0	0	0	2,03	3,2	1,63	2	42,7	10,4	17,3	5,2
2	4	7,1	45	1,2	76,4	1,9	1,6	26,5	42	11,3	14	272	66,2	57,4	17,1
2	5	0	9,3	12	0	3	4,6	20	19,2	5	25,5	176	10,1	76	22,7
2	6	0,7	4,5	10,7	53	7,7	8,7	0	12,2	0	29,4	0	4,8	2186	22,7
2	7	0	0	0	0	4,2	3,4	13,9	22	8,2	10,2	2,8	0,7	27,1	8,1
2	8	2,8	17,6	0	0	100	81,4	0	0	7,3	9,1	0	0	34,8	10,4
4	1	0	0	0,189	6,3	0	0	1,48	1,6	2,05	1,8	0	0	5,4	1,1
4	2	0	0	1,22	40,8	0	0	2,66	2,9	6,12	5,4	48	8,9	51	10,2
4	3	2,38	10,6	0	0	0	0	0	0	2,11	1,9	44,73	8,3	27,1	5,4
4	4	7	31,1	0	0	1,2	0,9	36,5	39,4	14,4	12,7	333	61,6	82,3	16,5
4	5	0	10,9	15,2	0	0	4,8	25,9	16,4	4,3	22,9	147	10,8	96	19,2
4	6	1,3	6	13,3	0	7,2	10,4	0	7,8	0	22,9	0	3,9	2521	19
4	7	0	0	0	0	4,6	3,6	15,7	16,9	8,8	7,8	1,4	0,3	26,7	5,4
4	8	9,3	41,4	1,6	52,9	102	80,2	13,8	14,9	27,8	24,6	34,1	6,3	115	23,2



Tabelle A-13-2: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern U3

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As [mg/kg]	As [%]	Cd [mg/kg]	Cd [%]	Cr [mg/kg]	Cr [%]	Cu [mg/kg]	Cu [%]	Ni [mg/kg]	Ni [%]	Pb [mg/kg]	Pb [%]	Zn [mg/kg]	Zn [%]
6	1	0	0	0,202	9,6	0,278	0,2	1,48	1,9	3,38	3,4	0,972	0,2	7,07	1,7
6	2	0	0	0,903	43	0,53	0,4	3,02	3,9	8,04	8	81,4	18,8	56	13
6	3	4,58	18,9	0	0	0	0	1,85	2,4	1,91	1,9	64,38	14,8	19,2	4,5
6	4	8,2	33,8	0	0	1,3	1	25,9	33,5	10,5	10,4	215,3	49,6	50,4	11,8
6	5	0	14,1	11,1	0	0	4,8	18,2	14,4	4,9	18,1	167,8	8,2	72	16,9
6	6	1,2	5,1	12,8	0	6,7	9,9	0	8,7	0	24,7	0	4	2638,9	19,6
6	7	0	0	0	0	5,2	4	21,4	27,8	9,6	9,5	0	0	32,6	7,6
6	8	6,8	28,1	1	47,4	102,6	79,7	5,7	7,3	24,2	24	19,3	4,5	106	24,8
8	1	0	0	0,18	8,2	0	0	1,69	2,2	6,13	5,9	1,16	0,3	19,4	4,4
8	2	0	0	0,782	35,6	0,599	0,4	3,35	4,3	6,1	5,9	74	16,9	43	9,7
8	3	3,63	14,9	0	0	0	0	1,42	1,8	1,1	1,1	58,7	13,4	21,6	4,9
8	4	8,5	34,9	0	0	1,4	1,1	23,9	30,8	9,8	9,4	194,3	44,4	55,1	12,5
8	5	0	11,2	11,6	0	0	4,8	18,3	14,9	2,3	17,6	157,1	8,1	77	17,5
8	6	1,7	7,1	13,5	38,1	8,8	10,1	0	11,3	0	24,1	0	4,1	2774	20,2
8	7	0	0	0	0	4	3	15	19,4	7,1	6,8	1,7	0,4	28,1	6,4
8	8	7,8	31,8	0,4	18,2	107,7	80,5	11,9	15,3	30,4	29,3	54,8	12,5	108,3	24,5
10	1	0	0	0,156	7,2	0	0	1,2	1,4	4,48	4,3	1,95	0,4	16	3,6
10	2	0	0	0,913	42,5	0,544	0,4	4,18	5	6,4	6,1	92,1	20,3	50	11,3
10	3	3,62	14,2	0	0	0	0	1,52	1,8	2,06	2	67,64	14,9	24,6	5,6
10	4	9,4	36,9	0	0	1,3	0,9	25,6	30,8	9,8	9,3	207,1	45,6	56,3	12,8
10	5	0	11,1	12	0	0	5	19,9	14,5	4,2	18,9	195,8	7,6	80	18,2
10	6	1,5	5,9	13,3	0	6,5	10,1	0	7,9	0	25	0	4,1	2688	20,3
10	7	0	0	0	0	4,8	3,7	22,5	27,1	9,1	8,7	2,2	0,5	25,7	5,8
10	8	8,1	31,8	1,1	50,3	105,5	79,8	9,5	11,4	27	25,7	29,9	6,6	98,3	22,3
12	1	0	0	0	0	0	0	1,98	2,7	5,76	5	0,818	0,2	10,2	2,2
12	2	0	0	1,08	45,1	0,478	0,3	2,7	3,6	8,06	7	51,9	12,2	57	12,2
12	3	3,97	15,3	0	0	0	0	1,28	1,7	2,42	2,1	44,8	10,6	27,3	5,8
12	4	9,1	35,1	0	0	1,5	1,1	21	28,1	11,1	9,7	229,6	54,1	64,2	13,6
12	5	0	13,7	12,1	0	0	5,2	22,4	16,1	3,8	19,5	181,7	9,6	80	17
12	6	1,2	4,8	14,6	0	7,2	10,4	0	9,6	0	22,4	0	4,3	2807,7	19,3
12	7	0	0	0	0	4,4	3,1	20,1	26,8	7,6	6,7	1,5	0,4	39,7	8,4
12	8	8	31	1,3	54,9	112,5	79,9	8,5	11,4	31,5	27,5	36,8	8,7	101,9	21,6
14	1	0	0	0,252	9,3	0	0	1,39	1,7	5,84	4,5	0,354	0,1	13,5	2,6
14	2	0	0	1,24	46,1	0,48	0,3	2,47	3	11,5	8,8	47,3	10,3	65	12,5
14	3	2,81	10,3	0	0	0	0	0	0	3,13	2,4	46,88	10,2	28,9	5,5
14	4	9,5	34,8	0	0	1,6	1,2	20	24,1	16,4	12,5	248,9	54,3	72,2	13,8
14	5	0	9,2	13,1	0	0	5,6	28,2	15,8	3,4	21,6	145,4	10,5	90	17,2
14	6	1,2	4,4	14,3	27,1	6,9	10,3	0	8,4	0	18,8	0	4,4	2833,9	17,8
14	7	0	0	0	0	4,6	3,4	21,8	26,3	8,8	6,7	1,9	0,4	41,7	8
14	8	11,3	41,3	0,5	17,5	109,2	79,2	17,3	20,8	32,3	24,7	44,2	9,7	118	22,6
18	1	0	0	0,227	5,2	0	0	1,23	1,2	22,6	10,2	0,918	0,1	22	3,7
18	2	0	0	2	45,7	0	0	2,5	2,5	41,3	18,7	70,3	11	125	20,9
18	3	3,65	15	0	0	0	0	1,5	1,5	10,44	4,7	67,48	10,5	44,9	7,5
18	4	10,4	42,9	0	0	1,8	1,5	26,1	25,7	45,4	20,6	394,2	61,6	83,2	13,9
18	5	0	11,5	19,1	0	2,6	6,6	47,2	18,8	5,3	21,4	205,8	11,6	91	15,2
18	6	0	0	13,9	0	5,7	11,8	0	5,6	0	12,1	0	4,3	2573,4	14,2
18	7	0	0	0	0	4,2	3,5	33,1	32,6	9,9	4,5	7,4	1,2	59,7	10
18	8	7,4	30,6	2,2	49,2	89,6	76,5	12,2	12	17,2	7,8	0	0	87	14,6
20	1	0	0	0,155	5,2	0	0	0,861	0,8	11,5	8,6	1,5	0,2	26	4,9
20	2	0	0	1,5	49,6	0	0	4,6	4,6	21,3	16	156	21,6	116	21,8
20	3	3,78	14,6	0	0	0	0	0,93	0,9	5,46	4,1	103,78	14,3	38,6	7,2
20	4	11,4	44,2	1,3	41,8	2,6	2,2	33,7	33,2	24	18	400	55,3	74,8	14
20	5	0	10,7	17,6	0	0	5,8	25,7	17,3	2	19,3	145,8	7	85	15,8
20	6	0	0	13,5	0	6,3	11,3	0	6,2	0	17,2	0	4	2457,1	15,5
20	7	0	0	0	0	4	3,3	32,3	31,8	9,2	6,9	5	0,7	64,3	12
20	8	7,9	30,5	0,1	3,4	92,3	77,4	5,3	5,2	13,2	9,9	0	0	47	8,8
22	1	0	0	0	0	0	0	1,16	1,6	7,15	7,4	0,676	0,1	11,5	3
22	2	0	0	1,2	54,5	0,354	0,3	3,14	4,3	14,3	14,9	106	20,4	79	20,6
22	3	3,09	17,5	0	0	0	0	1,69	2,3	4,13	4,3	83,16	16	31,4	8,2
22	4	9,2	51,9	0	0	1,8	1,6	27,8	38,4	18,9	19,6	302,5	58,3	62,4	16,3
22	5	0	12,2	14,1	0	0	7,4	24,2	19,5	1,4	25,1	227,9	6,8	84	21,8
22	6	0	0	33,1	0	0	30,2	0	0	0	19	0	1,8	1981,6	49,1
22	7	0	0	0	0	3,5	3,2	20,6	28,5	7,3	7,5	9,1	1,8	34,3	8,9
22	8	3,2	18,4	1	45,5	62,8	57,3	3,8	5,3	2,1	2,2	0	0	0	0
24	1	0	0	0,203	5,6	0	0	1,12	1,1	9,34	7	1,71	0,2	20,6	3,8
24	2	0	0	1,72	47,9	0	0	3,41	3,4	18,3	13,7	99	14,2	109	19,9
24	3	2,94	11,5	0	0	0	0	1,42	1,4	6,14	4,6	98,2	14,1	49,7	9,1
24	4	11,4	44,6	0,8	22,1	2,2	1,8	37,5	37,6	27,8	20,8	415,6	59,7	94,2	17,2
24	5	0	8,4	19,3	0	1,3	6,6	27	19,3	6	20,2	200,1	8,2	82	15,1
24	6	0	0	16	28,6	1,3	13,4	0	1,3	0	20,6	0	3,6	2436	19
24	7	0	0	0	0	5,1	4,3	29,6	29,7	9,9	7,4	5,3	0,8	74,6	13,6

Tabelle A-13-3: Extrahierte Gehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern U3

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As [mg/kg]	As [%]	Cd [mg/kg]	Cd [%]	Cr [mg/kg]	Cr [%]	Cu [mg/kg]	Cu [%]	Ni [mg/kg]	Ni [%]	Pb [mg/kg]	Pb [%]	Zn [mg/kg]	Zn [%]
24	8	9,1	35,5	0	0	88,1	73,9	6,1	6,2	7,7	5,7	0	0	12,5	2,3
26	1	0	0	0,294	6,8	0	0	1,32	1,1	11,8	8,1	1,37	0,2	26,6	4,2
26	2	0	0	2,05	47,6	0	0	4,45	3,8	22,6	15,5	128	17,4	131	20,7
26	3	3,09	11	0	0	0	0	2,08	1,8	7,41	5,1	111	15,1	55,6	8,8
26	4	16,4	58,7	1,4	31,5	3,3	2,5	42,2	36,1	26,8	18,4	342,1	46,4	96,4	15,2
26	5	0	9,3	21,9	0	0	7,7	24,4	18,7	2,1	16,7	134,8	7,5	85	13,4
26	6	0	0	19,5	38,6	2,4	14,7	0	2,1	0	19	0	3,4	2860,8	16
26	7	0	0	0	0	5	3,7	29,3	25,1	9,2	6,3	7,9	1,1	32,8	5,2
26	8	5,9	20,9	0	0	94,8	71,4	13,2	11,3	15,8	10,9	66,1	9	105,3	16,6
27	1	0	0	0,437	10,2	0	0	2,34	2,2	12,3	7,8	2,48	0,3	33,4	5,4
27	2	0	0	1,83	42,5	0,439	0,3	4,09	3,8	22,1	14,1	159	21,5	126	20,6
27	3	11,16	38,3	0	0	0	0	2,07	1,9	29,3	18,6	221	29,9	81,2	13,2
27	4	10,9	37,5	0	0	2,5	1,9	41,8	38,8	27,4	17,4	388,8	52,6	83,8	13,7
27	5	0	10,1	18,9	0	0	5,8	25,8	17,5	1,5	16,4	164,7	6,7	83	13,6
27	6	0	0	17,4	0	1,4	13	0	1,3	0	17,6	0	3,2	2902,2	17,1
27	7	0	0	0	0	3,5	2,6	23,8	22,1	8	5,1	7,9	1,1	42	6,8
27	8	4,1	14	2	47,4	101,7	76,3	13,4	12,4	4,9	3,1	0	0	58,5	9,5
29	1	0	0	0,236	6,8	0	0	1,46	1,4	12,7	8,8	1,21	0,2	22,5	4
29	2	0	0	1,84	52,6	0,384	0,3	3,81	3,7	22,692	15,8	92,7	13	115	20,4
29	3	3,43	14,2	0	0	0	0	1,53	1,5	7,85	5,5	101	14,2	53,2	9,4
29	4	12,1	49,8	0,9	25,2	2,1	1,7	37,5	36	28,9	20,1	442,9	62,1	98,7	17,5
29	5	0	9,9	19,2	0	0	6,7	26,7	18,4	4,7	18,5	182	8,1	85	15,1
29	6	0	0	17,6	0	1,2	14,8	0	1,2	0	20,6	0	3,8	2744	19,8
29	7	0	0	0	0	4,8	4,1	32,3	31	9	6,2	4,6	0,6	32,3	5,7
29	8	6,3	26,1	0,5	15,5	85,9	72,3	7,2	6,9	6,5	4,5	0	0	45,7	8,1
30	1	0	0	0,215	5,7	0	0	0,908	0,9	12,4	8,6	1,48	0,2	22	3,9
30	2	0	0	1,82	48,5	0,374	0,3	4	3,9	23,7	16,4	104	14,7	116	20,5
30	3	3,22	14	0	0	0	0	2,28	2,3	7,41	5,1	106	14,9	51,9	9,2
30	4	12,6	54,8	0,9	23	2,2	1,9	39,5	39	29,8	20,6	435,6	61,3	98	17,4
30	5	0	8,9	18,5	0	0	6,4	24,2	18,3	1,3	16,7	116,9	7,8	79	14
30	6	0	0	16,9	0	1	14,6	0	1	0	19,7	0	3,8	2754	19,2
30	7	0	0	0	0	4	3,4	42,1	41,5	8,3	5,7	2,5	0,4	37,1	6,6
30	8	5,1	22,3	0,9	22,8	85	73,4	0	0	10,4	7,2	0	0	52,2	9,3
32	1	0	0	0,399	11,7	0	0	1,69	1,6	14,1	9,3	2	0,3	28,3	5,1
32	2	0	0	1,89	55,6	0,359	0,3	3,82	3,7	27	17,8	115	16,6	121	21,7
32	3	7,71	29,9	0	0	0	0	1,5	1,5	7,99	5,3	109	15,7	51,8	9,3
32	4	11,7	45,4	0	0	2,5	2,1	38,7	37,7	32,4	21,4	432,5	62,6	97,3	17,4
32	5	0	8	19,2	0	4,1	6,8	26,6	18,7	4,6	17,5	165,5	8,1	79	14,2
32	6	0	0	18,1	21,5	1,3	15,3	0	1,3	0	18,6	0	3,6	2898	18,7
32	7	0	0	0	0	4,9	4,2	28,9	28,2	10,1	6,7	9	1,3	48,4	8,7
32	8	4,3	16,7	0,4	11,2	84,6	71,4	7,4	7,2	5,2	3,4	0	0	28,3	5,1
33	1	0	0	0,452	12,3	0	0	1,44	1,4	12,2	8,8	2,27	0,3	31,6	5,7
33	2	0	0	1,84	50,1	0,416	0,4	3,8	3,7	20,8	15,1	134	19,1	109	19,5
33	3	3,91	15,2	0	0	0	0	2,44	2,4	6,07	4,4	112	16	45,6	8,1
33	4	11,7	45,5	0	0	2,4	2,1	38,6	37,7	27,1	19,6	364,2	51,9	81,3	14,5
33	5	0	0	12,9	0	0	3,4	22,8	12,6	1,5	16,5	97	7	73	13,1
33	6	0	0	15,9	0	1,3	13,5	0	1,3	0	19,2	0	3	2836	17,5
33	7	0	0	0	0	6,8	5,8	26	25,4	13,4	9,7	6,6	0,9	52,4	9,4
33	8	10,1	39,3	1,4	37,6	87,7	74,8	15,9	15,5	9,3	6,7	12	1,7	68	12,2
34	1	0	0	0,162	3,9	0	0	1,07	1,1	4,86	2,6	0,29	0	3,78	0,6
34	2	0	0	1,59	37,8	0	0	1,8	1,8	13,7	7,3	16	2,6	40	6,9
34	3	2,82	9,7	0	0	0	0	1,85	1,9	5,6	3	32	5,3	35,8	6,1
34	4	12,8	44,2	1,5	35,5	2	1,5	37	37,3	38,2	20,3	380,4	62,6	126	21,6
34	5	0	9,7	18,2	0	0	6,4	46	18,4	2,5	24,5	195,2	14,5	112	19,1
34	6	0	0	16	19,6	0	12	0	0	0	19,8	0	3,4	2600	17,7
34	7	0	0	0	0	4,9	3,7	18,6	18,7	9,8	5,2	2,1	0,3	41,2	7
34	8	10,6	36,4	0,1	3,3	101,6	76,4	20,6	20,7	32,6	17,4	68,9	11,3	122,5	20,9
36	1	0	0	0,358	10,2	0	0	1,53	1,6	11	9,1	1,02	0,2	21,5	3,7
36	2	0	0	1,97	56,4	0,573	0,5	4,43	4,6	19,1	15,8	82,3	14	114	20
36	3	3,25	10,5	0	0	0	0	1,87	1,9	5,27	4,4	93,1	15,8	53,3	9,3
36	4	15,7	50,7	0	0	2,9	2,4	39,9	41,1	22,1	18,2	364,8	61,9	103	17,9
36	5	0	14,5	17,4	0	0	7,7	21,8	17,9	1,1	18	181,9	9,2	84	14,6
36	6	0	0	16	22,8	0	13,2	0	0	0	21,9	0	3	2702	15,7
36	7	0	0	0	0	5,5	4,5	21,9	22,5	9,3	7,7	8,8	1,5	64,5	11,3
36	8	7,5	24,3	0,4	10,5	86,7	71,7	10,2	10,5	5,9	4,9	0	0	43	7,5

Tabelle A-14: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern E2

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As (mg/kg)	As (%)	Cd (mg/kg)	Cd (%)	Cr (mg/kg)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)	Pb (mg/kg)	Pb (%)	Zn (mg/kg)	Zn (%)
2	1	3,7	37,1	2,1	77,5	1,0	1	12,1	18	13,7	25,4	60,2	39	424	54,1
2	2	0,0	0	0,5	17,4	0,7	0,7	1,3	1,9	1,1	1,9	28,4	18,4	53	6,8
2	3	9,9	99,2	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	3,2	2,1	13	1,7
2	4	1,8	18,4	0,0	0	1,6	1,6	12,8	19,1	1,4	2,5	37,2	24,1	14	1,8
2	5	2,2	21,8	0,0	0	5,8	5,7	4,4	6,6	3,9	7,1	7,0	4,5	53	6,8
2	6	1,0	9,7	1,1	38,8	0,0	0	13,2	19,7	18,0	33,2	3,8	2,4	145	18,5
2	7	0,0	0	0,0	0	4,1	4	24,7	36,9	5,9	10,9	2,3	1,5	89	11,4
2	8	0,0	0	0,0	0	88,6	87,1	0,0	0	10,3	19	12,4	8	0	0
3	1	3,2	35,7	2,1	96,4	0,9	1	14,4	22,2	12,7	25,1	64,3	45,9	405	57,3
3	2	0,0	0	0,0	0	0,6	0,7	1,6	2,5	1,0	2	20,9	14,9	38	5,3
3	3	8,1	92,1	0,0	0	0,0	0	1,1	1,7	0,0	0	10,7	7,7	11	1,5
3	4	1,1	13	0,0	0	1,6	1,7	12,0	18,5	1,3	2,6	30,4	21,7	13	1,8
3	5	0,9	10	0,0	0	5,5	5,9	4,3	6,6	4,2	8,2	7,0	5	56	8
3	6	0,0	0	1,1	47,7	0,8	0,9	12,1	18,7	16,7	32,9	3,8	2,7	139	19,7
3	7	0,0	0	0,0	0	4,2	4,4	16,6	25,6	5,9	11,7	2,0	1,4	42	6
3	8	0,0	0	0,0	0	80,2	85,5	2,7	4,2	8,9	17,6	1,1	0,8	3	0,4
4	1	0,0	0	1,9	61,2	0,3	0,4	3,5	5,1	14,2	26,3	33,2	22,8	432	53,8
4	2	0,0	0	0,7	23,7	0,4	0,5	2,4	3,5	2,3	4,3	30,8	21,1	69	8,6
4	3	4,1	44,4	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	20,3	13,9	15	1,8
4	4	1,2	13,3	0,0	0	1,9	2	17,1	24,7	2,2	4,1	48,4	33,2	22	2,8
4	5	0,9	9,8	0,0	0	7,2	7,6	6,0	8,7	4,2	7,8	8,3	5,7	70	8,7
4	6	0,0	0	0,9	30,5	0,8	0,9	13,6	19,7	16,9	31,3	3,0	2	147	18,3
4	7	0,0	0	0,0	0	2,7	2,8	10,7	15,5	4,3	8	3,7	2,5	50	6,2
4	8	3,0	32,5	0,0	0	81,0	85,8	15,8	22,8	9,9	18,2	0,0	0	0	0
5	1	0,0	0	0,5	12,4	0,0	0	1,0	1,3	3,9	6,9	0,6	0,4	94	10,5
5	2	0,0	0	1,6	43,4	0,0	0	1,4	1,8	4,3	7,6	27,2	16,7	248	27,6
5	3	6,8	67	0,0	0	1,0	0,9	0,9	1,2	2,3	4	25,6	15,8	64	7,1
5	4	6,6	65	0,0	0	1,7	1,7	19,7	25,8	5,6	9,8	91,5	56,3	81	9
5	5	1,1	10,7	0,0	0	8,2	7,9	9,9	13	8,3	14,6	15,9	9,8	123	13,7
5	6	0,0	0	0,0	0	0,0	0	12,2	15,9	16,0	28,2	5,8	3,6	151	16,9
5	7	0,0	0	0,0	0	5,9	5,7	27,2	35,5	9,3	16,4	2,6	1,6	84	9,4
5	8	0,0	0	1,6	44,1	86,4	83,8	4,2	5,5	7,0	12,4	0,0	0	53	5,9
6	1	3,8	43,4	2,5	73,4	1,2	1,2	16,5	23,1	16,0	31,2	68,1	46	520	60
6	2	0,0	0	0,5	13,7	0,7	0,7	1,9	2,7	1,9	3,6	23,9	16,2	49	5,7
6	3	10,0	113,8	0,0	0	0,0	0	0,0	0	1,2	2,3	3,2	2,2	19	2,2
6	4	1,3	14,2	0,0	0	2,0	2,1	16,4	22,8	1,8	3,5	42,0	28,4	16	1,8
6	5	0,5	6,1	0,0	0	7,7	8,2	6,0	8,3	5,1	10	9,9	6,7	71	8,2
6	6	0,0	0	1,2	34,6	0,0	0	15,7	21,9	17,9	34,8	3,5	2,4	165	19
6	7	0,0	0	0,0	0	4,8	5,1	16,5	23,1	6,8	13,2	2,6	1,7	74	8,5
6	8	0,0	0	0,0	0	77,8	82,6	0,0	0	0,7	1,3	0,0	0	0	0
8	1	0,0	0	0,1	3,5	0,0	0	0,4	0,5	3,3	5,4	0,0	0	124	12,1
8	2	0,0	0	1,9	50,8	0,5	0,5	1,3	1,4	3,6	6	33,8	18,8	263	25,6
8	3	7,8	65,6	0,0	0	0,0	0	0,0	0	1,4	2,3	26,6	14,8	55	5,4
8	4	1,4	12	0,8	19,7	2,3	2,2	14,9	16,6	4,5	7,5	84,6	47	74	7,2
8	5	2,4	20,1	0,0	0	8,5	8,1	7,7	8,6	8,0	13,4	19,3	10,7	114	11,1
8	6	0,0	0	0,9	24,1	2,3	2,2	14,9	16,6	17,9	29,9	6,2	3,4	190	18,5
8	7	0,0	0	0,0	0	4,0	3,8	35,7	39,8	6,3	10,6	5,6	3,1	68	6,6
8	8	0,3	2,2	0,1	1,9	87,4	83,3	14,8	16,5	14,8	24,8	3,8	2,1	139	13,5
9	1	0,0	0	0,0	0	0,0	0	1,8	2	3,2	5,3	1,1	0,6	63	6,2
9	2	0,0	0	1,6	40,9	0,5	0,4	2,9	3,2	5,4	9,2	34,6	18,6	278	27,6
9	3	8,6	78,1	0,0	0	0,0	0	0,0	0	1,4	2,4	28,3	15,2	56	5,6
9	4	1,4	12,7	0,8	19,8	2,2	2	10,6	11,8	4,1	6,9	66,0	35,4	68	6,8
9	5	0,8	7	0,0	0	9,1	8,4	8,5	9,4	7,3	12,3	13,1	7	125	12,3
9	6	0,0	0	0,9	24,9	0,0	0	15,4	17,1	17,2	29	5,4	2,9	166	16,5
9	7	0,0	0	0,0	0	4,6	4,2	24,2	26,9	6,2	10,5	5,1	2,7	65	6,5
9	8	0,2	2,2	0,5	14,4	92,1	85	26,5	29,5	14,5	24,4	32,7	17,5	188	18,6
10	1	3,9	40,4	2,7	74,3	1,7	1,6	14,5	16,7	14,7	24,5	84,5	48,4	553	58,5
10	2	0,0	0	0,4	11,3	0,6	0,6	1,9	2,2	1,1	1,8	25,1	14,4	53	5,6
10	3	8,5	87	0,0	0	0,0	0	0,0	0	1,1	1,8	14,0	8	14	1,4
10	4	1,4	14,1	0,0	0	2,5	2,4	14,9	17,1	2,1	3,6	41,2	23,6	14	1,5
10	5	0,8	8,1	0,0	0	8,8	8,5	6,2	7,1	6,0	9,9	9,2	5,2	71	7,6
10	6	1,0	9,8	1,1	29,6	0,0	0	16,7	19,2	18,2	30,3	3,7	2,1	159	16,8
10	7	0,0	0	0,0	0	5,3	5,1	35,1	40,3	7,0	11,6	4,4	2,5	66	7
10	8	0,0	0	0,0	0	85,1	81,8	0,0	0	10,0	16,6	0,0	0	15	1,6
11	1	0,0	0	0,2	5,8	0,0	0	1,2	1,6	4,2	8,1	0,5	0,3	99	11,5
11	2	0,0	0	1,8	53,7	0,4	0,4	1,8	2,3	4,1	7,9	26,8	15,9	262	30,3
11	3	7,3	72,2	0,0	0	0,0	0	1,0	1,2	0,0	0	25,6	15,1	61	7
11	4	7,7	76,4	0,0	0	2,6	2,6	20,8	26,5	5,2	9,9	117,6	69,5	94	10,9
11	5	1,0	10,3	0,0	0	10,0	10,2	10,2	12,9	9,9	18,9	19,0	11,2	126	14,5
11	6	0,0	0	0,0	0	0,8	0,8	13,1	16,6	15,2	29,2	8,9	5,3	167	19,3
11	7	0,0	0	0,0	0	5,5	5,6	48,8	62,1	9,3	17,8	2,9	1,7	102	11,9
11	8	0,0	0	1,4	40,5	79,2	80,4	0,0	0	4,2	8,1	0,0	0	0	0

Tabelle A-14-2: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern E2

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As (mg/kg)	As (%)	Cd (m/kg)	Cd (%)	Cr (mg/kg)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)	Pb (mg/kg)	Pb (%)	Zn (mg/kg)	Zn (%)
13	1	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,4	0,4	2,9	4,6	0,4	0,2	54	5,4
13	2	0,0	0	1,8	44,3	0,4	0,4	0,8	0,9	5,9	9,4	36,4	17,2	332	33,1
13	3	7,7	63,6	0,0	0	0,0	0	0,0	0	1,6	2,5	31,3	14,8	64	6,4
13	4	3,2	26,1	0,9	20,6	2,9	2,6	12,5	13,6	6,0	9,5	98,8	46,7	83	8,3
13	5	1,6	13,1	0,0	0	11,2	10	7,4	8	8,3	13,3	18,8	8,9	110	11
13	6	0,0	0	1,0	25	1,5	1,3	16,6	18	17,5	28	7,5	3,6	164	16,4
13	7	1,3	10,5	1,1	25,8	4,4	3,9	52,5	57	6,5	10,4	7,0	3,3	65	6,5
13	8	0,0	0	0,0	0	91,3	81,8	2,0	2,2	14,0	22,3	11,4	5,4	128	12,8
14	1	0,0	0	0,1	3	0,0	0	0,6	0,6	3,7	5,5	0,0	0	86	8,3
14	2	0,0	0	2,1	47,8	0,5	0,4	1,4	1,4	5,8	8,6	31,4	15,2	343	33,1
14	3	8,1	71,1	0,0	0	0,0	0	0,0	0	1,3	1,9	29,0	14,1	64	6,2
14	4	3,1	27,7	0,8	17,8	3,3	2,8	16,4	16,8	6,6	9,8	98,8	48	81	7,8
14	5	2,5	21,6	0,0	0	11,5	9,6	8,4	8,6	9,5	14,1	16,8	8,2	94	9,1
14	6	0,0	0	0,9	21,2	1,9	1,6	17,7	18,1	18,3	27,3	8,4	4,1	172	16,7
14	7	0,0	0	0,0	0	3,6	3	53,9	55,1	5,6	8,4	5,4	2,6	73	7
14	8	0,0	0	0,5	10,3	98,4	82,6	0,0	0	16,3	24,3	16,1	7,8	122	11,8
16	1	0,0	0	0,2	4,4	0,0	0	0,6	0,6	3,6	4,9	0,8	0,4	111	9,5
16	2	0,0	0	2,4	49,7	0,5	0,4	1,4	1,3	5,0	6,6	33,4	15,5	386	33,2
16	3	8,0	57,5	0,0	0	0,0	0	0,0	0	1,3	1,7	31,0	14,4	69	5,9
16	4	2,6	18,8	0,8	16,8	3,4	2,8	16,8	15,7	6,7	8,9	106,7	49,4	89	7,6
16	5	1,9	13,7	0,0	0	15,3	12,6	10,3	9,7	11,8	15,7	21,9	10,1	109	9,4
16	6	0,0	0	1,2	24	1,8	1,5	20,2	19	19,9	26,6	7,6	3,5	181	15,6
16	7	0,0	0	1,0	20,2	4,1	3,4	52,0	48,8	6,3	8,4	5,9	2,7	88	7,6
16	8	1,4	10,1	0,0	0	96,3	79,3	5,2	4,9	20,3	27,2	8,7	4	129	11,1
17	1	0,0	0	0,2	4,3	0,0	0	0,9	0,8	3,6	5,1	0,7	0,3	96	8,3
17	2	0,0	0	2,3	47,4	0,5	0,4	1,3	1,2	5,7	8,2	41,0	17,8	395	34,1
7	3	7,5	63,4	0,0	0	0,0	0	0,0	0	2,1	3	29,9	13	67	5,8
17	4	2,9	24,3	0,8	16,8	3,7	2,9	15,0	14,3	6,6	9,4	110,1	47,9	87	7,5
17	5	2,1	18	0,0	0	15,6	12	8,9	8,5	11,5	16,4	19,7	8,6	110	9,4
17	6	0,0	0	1,0	21,5	1,6	1,3	21,6	20,6	19,3	27,5	8,5	3,7	176	15,1
17	7	0,0	0	1,4	29	4,9	3,8	61,3	58,4	6,9	9,8	7,2	3,1	84	7,2
17	8	0,0	0	0,0	0	102,9	79,6	0,0	0	14,4	20,5	12,7	5,5	146	12,6
19	1	0,0	0	0,2	2,2	0,0	0	0,8	0,7	5,7	6,2	0,9	0,3	121	8,6
19	2	0,0	0	2,7	34,2	0,5	0,3	1,4	1,1	9,2	9,9	42,3	14,3	500	35,4
19	3	7,0	43,2	0,0	0	0,0	0	0,0	0	2,4	2,6	30,7	10,4	85	6
19	4	3,5	21,5	0,9	10,8	4,8	3	16,0	12,6	10,1	10,9	147,8	50,1	116	8,2
19	5	2,0	12,2	0,0	0	28,7	17,9	10,8	8,5	17,3	18,7	21,0	7,1	125	8,8
19	6	0,0	0	1,0	12,1	0,0	0	30,2	23,7	19,3	20,9	5,3	1,8	176	12,5
19	7	0,0	0	2,8	34,9	5,4	3,4	59,5	46,8	8,5	9,2	11,8	4	104	7,4
19	8	3,8	23,1	0,5	5,8	120,7	75,4	8,4	6,6	20,1	21,7	35,7	12,1	184	13,1
22	1	0,0	0	0,3	4,6	0,0	0	1,6	1,1	4,0	4	0,8	0,2	105	7,5
22	2	0,0	0	2,8	40,3	0,7	0,4	4,1	2,9	9,0	9	80,1	21,4	494	35,3
22	3	8,9	47,9	0,0	0	0,0	0	1,0	0,7	2,0	2	54,3	14,5	82	5,9
22	4	4,2	22,6	0,0	0	4,9	3,1	22,0	15,9	7,8	7,8	155,6	41,6	84	6
22	5	1,5	8,2	0,0	0	25,5	16	15,5	11,2	18,2	18,2	23,8	6,4	130	9,3
22	6	0,0	0	1,1	15,6	0,0	0	30,1	21,7	23,9	23,9	7,9	2,1	223	16
22	7	0,0	0	2,3	32,6	5,3	3,3	30,2	21,7	8,1	8,1	9,1	2,4	109	7,8
22	8	3,9	21,3	0,5	6,9	122,7	77,1	34,5	24,8	26,9	27	43,0	11,5	170	12,1
23	1	0,0	0	0,4	4,5	0,0	0	1,4	0,8	6,5	5,2	0,4	0,1	143	8,3
23	2	0,0	0	3,6	41,2	0,5	0,3	4,1	2,5	14,6	11,7	70,8	15,3	624	36,2
23	3	3,0	12,6	0,0	0	0,0	0	0,0	0	3,0	2,4	65,2	14,1	150	8,7
23	4	13,0	54	0,0	0	6,4	3,3	38,4	22,9	15,3	12,3	305,7	65,8	165	9,5
23	5	2,6	10,7	0,0	0	41,9	21,6	20,9	12,4	27,8	22,3	35,8	7,7	153	8,8
23	6	1,7	7,1	0,9	10,4	33,7	17,4	3,4	2	19,5	15,6	4,4	0,9	159	9,2
23	7	1,4	5,8	3,5	39,9	10,5	5,4	91,9	54,8	20,6	16,5	10,3	2,2	231	13,4
23	8	2,4	9,8	0,4	4	100,5	51,9	7,8	4,6	17,3	13,9	0,0	0	101	5,9
26	1	0,0	0	0,3	2,6	0,0	0	1,0	0,5	7,0	5	0,5	0,1	126	5,9
26	2	0,0	0	4,7	40	0,8	0,3	1,5	0,8	17,4	12,5	104,0	19	930	43,6
26	3	7,3	41,4	0,0	0	0,0	0	0,0	0	3,8	2,7	75,8	13,8	162	7,6
26	4	5,7	32,1	1,2	10,4	10,8	4,3	27,0	13,6	22,3	16	290,3	52,8	170	8
26	5	1,8	10,1	0,0	0	58,7	23,6	17,5	8,8	29,4	21	36,3	6,6	132	6,2
26	6	0,0	0	1,1	9,6	1,1	0,4	58,8	29,6	23,8	17	15,3	2,8	221	10,3
26	7	0,0	0	4,9	42,3	8,5	3,4	107,5	54,1	11,8	8,5	14,2	2,6	200	9,4
26	8	2,9	16,4	0,0	0	168,4	67,8	0,0	0	24,3	17,4	12,9	2,3	194	9,1

Tabelle A-14-3: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern E2

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As (mg/kg)	As (%)	Cd (mg/kg)	Cd (%)	Cr (mg/kg)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)	Pb (mg/kg)	Pb (%)	Zn (mg/kg)	Zn (%)
28	1	4,3	16,8	2,7	25,1	0,6	0,3	1,2	0,7	29,7	24,1	126,5	16,5	1009	52,4
28	2	0,0	0	2,9	26,7	0,9	0,4	4,9	2,6	4,5	3,7	151,0	19,6	243	12,6
28	3	4,3	16,9	0,0	0	0,0	0	0,0	0	1,0	0,8	90,4	11,8	45	2,4
28	4	5,1	20,2	0,0	0	7,5	3,4	27,9	14,8	8,1	6,6	300,8	39,2	49	2,5
28	5	4,0	15,7	0,0	0	50,3	23,1	18,6	9,9	24,4	19,8	54,3	7,1	92	4,8
28	6	0,0	0	1,2	11,2	0,0	0	50,9	26,9	24,9	20,2	15,9	2,1	195	10,1
28	7	1,6	6,5	3,6	32,7	7,6	3,5	104,1	55,1	15,9	12,9	21,9	2,9	208	10,8
28	8	6,1	24	0,5	4,3	150,5	69,3	0,0	0	14,7	11,9	6,1	0,8	83	4,3
30	1	0,0	0	0,2	1,8	0,0	0	1,4	0,6	10,9	9	1,6	0,1	82	3,9
30	2	0,0	0	4,3	45,5	0,9	0,4	2,6	1,1	15,6	12,9	392,0	28,2	822	39,4
30	3	9,8	22	0,0	0	0,0	0	0,0	0	2,8	2,3	213,4	15,3	144	6,9
30	4	16,7	37,4	0,9	10	9,2	4,2	26,6	11,2	14,3	11,7	516,7	37,1	128	6,1
30	5	3,9	8,7	0,0	0	49,2	22,3	25,3	10,6	20,8	17,1	58,9	4,2	149	7,1
30	6	0,0	0	1,1	11,2	0,0	0	48,8	20,5	22,6	18,6	48,4	3,5	207	9,9
30	7	0,0	0	2,8	30,3	7,9	3,6	47,4	19,9	15,4	12,7	46,3	3,3	237	11,3
30	8	14,3	31,9	0,1	1,2	153,7	69,6	85,9	36,1	19,1	15,7	115,7	8,3	318	15,3
32	1	11,7	24,7	5,2	57,2	2,9	1,4	17,7	7,2	29,8	25,7	711,9	43,4	1150	55,7
32	2	0,0	0	0,8	8,3	1,1	0,5	5,6	2,3	2,8	2,4	241,0	14,7	120	5,8
32	3	9,9	20,9	0,0	0	0,0	0	1,3	0,5	0,0	0	132,5	8,1	34	1,7
32	4	9,3	19,7	0,0	0	8,3	4	36,0	14,6	4,6	4	372,7	22,7	29	1,4
32	5	8,2	17,3	0,0	0	41,2	19,5	20,6	8,4	16,6	14,4	76,6	4,7	88	4,3
32	6	0,0	0	1,1	11,6	0,0	0	43,1	17,5	23,1	20	30,4	1,9	218	10,6
32	7	0,0	0	2,1	22,4	7,8	3,7	88,7	36,1	15,0	13	28,5	1,7	222	10,8
32	8	8,3	17,4	0,0	0,5	149,3	70,9	32,7	13,3	23,7	20,5	45,9	2,8	201	9,8
34	1	0,0	0	0,8	10,2	0,0	0	1,7	0,7	7,0	6,6	5,0	0,3	201	10,6
34	2	0,0	0	4,2	53,2	1,0	0,5	5,9	2,5	12,1	11,5	509,0	32,3	608	31,8
34	3	7,9	17,4	0,0	0	0,0	0	0,0	0	2,2	2,1	258,2	16,4	114	6
34	4	19,9	43,7	0,0	0	9,5	5	37,8	16	10,5	10	634,6	40,3	129	6,8
34	5	5,9	13	0,0	0	34,6	18,2	23,1	9,8	15,1	14,3	84,7	5,4	119	6,3
34	6	0,0	0	1,1	13,4	0,8	0,4	37,6	15,9	21,0	20	26,3	1,7	211	11
34	7	2,7	5,8	1,8	23	8,6	4,5	122,0	51,6	15,9	15,1	49,3	3,1	246	12,9
34	8	9,2	20,1	0,0	0,2	135,9	71,4	8,3	3,5	21,3	20,3	9,4	0,6	281	14,7
36	1	0,0	0	0,5	7,7	0,0	0	0,8	0,4	4,9	5,1	5,0	0,3	182	10
36	2	0,0	0	3,6	52,9	0,8	0,5	4,3	2	8,9	9,2	466,0	32,3	683	37,7
36	3	9,1	20,8	0,0	0	0,0	0	0,0	0	1,7	1,8	258,1	17,9	98	5,4
36	4	19,6	44,8	0,7	10,4	9,0	5,2	37,3	17,5	9,3	9,7	524,5	36,4	108	5,9
36	5	5,9	13,4	0,0	0	27,0	15,7	19,3	9	13,6	14,1	59,7	4,1	108	6
36	6	0,0	0	1,3	18,8	0,9	0,5	39,7	18,6	18,8	19,5	7,0	0,5	191	10,5
36	7	2,2	5	1,2	18,3	7,1	4,1	113,6	53,1	12,3	12,8	35,3	2,4	240	13,2
36	8	6,9	15,9	0,0	0	127,3	74	0,0	0	26,8	27,8	86,6	6	203	11,2
38	1	0,0	0	0,7	13	0,0	0	1,1	0,6	4,5	5,3	6,4	0,5	202	12,3
38	2	0,0	0	3,4	61,2	1,1	0,6	5,5	2,7	7,3	8,5	510,0	36,1	544	33
38	3	9,3	20,9	0,0	0	1,0	0,6	1,2	0,6	1,6	1,8	267,3	18,9	92	5,6
38	4	19,6	43,7	0,0	0	9,3	5,6	41,0	20,3	7,6	8,8	505,5	35,8	94	5,7
38	5	5,8	13	0,0	0	31,2	18,8	20,4	10,1	13,8	16,1	55,9	4	107	6,5
38	6	0,0	0	0,9	15,9	1,5	0,9	27,5	13,6	15,0	17,5	20,0	1,4	186	11,3
38	7	2,0	4,5	1,1	20,2	8,0	4,8	87,7	43,4	12,2	14,2	45,5	3,2	168	10,2
38	8	8,0	17,9	0,0	0	114,2	68,7	17,8	8,8	23,7	27,7	0,9	0,1	257	15,6
40	1	0,0	0	0,5	9,2	0,0	0	1,0	0,5	3,7	4,5	5,6	0,4	164	10,5
40	2	0,0	0	3,3	55,5	1,1	0,7	5,4	2,8	6,3	7,8	495,0	38,2	534	34,2
40	3	8,4	19,5	0,0	0	0,9	0,6	0,0	0	0,0	0	232,8	18	79	5,1
40	4	21,4	49,6	0,0	0	8,4	5,2	36,0	18,5	7,3	9	445,1	34,4	83	5,3
40	5	5,4	12,4	0,0	0	27,4	17	17,6	9	11,5	14,2	44,7	3,5	101	6,5
40	6	0,0	0	0,0	0	1,3	0,8	25,6	13,1	14,6	17,9	24,7	1,9	175	11,2
40	7	2,3	5,4	1,2	20,7	7,2	4,5	71,3	36,6	13,2	16,2	52,5	4,1	194	12,4
40	8	5,6	13	0,9	14,6	115,3	71,3	37,7	19,4	24,9	30,5	0,0	-0,4	232	14,9
42	1	2,0	2,9	1,9	26	0,0	0	1,4	0,4	6,9	8	20,3	1,6	540	28,3
42	2	0,0	0	3,9	52,4	1,4	0,7	10,7	3,4	5,7	6,7	511,0	40,8	493	25,8
42	3	8,7	12,6	0,0	0	0,0	0	1,5	0,5	1,4	1,7	247,9	19,8	80	4,2
42	4	10,0	14,4	0,0	0	6,5	3,3	19,9	6,3	4,8	5,6	128,4	10,3	60	3,1
42	5	9,6	13,9	0,0	0	34,1	17,5	27,6	8,7	13,8	16,2	64,3	5,1	119	6,2
42	6	0,0	0	1,2	15,3	0,7	0,4	35,6	11,3	20,9	24,5	18,0	1,4	231	12,1
42	7	3,4	4,9	1,3	17,3	7,0	3,6	123,1	39	14,7	17,2	45,1	3,6	258	13,5
42	8	35,4	51,3	0,0	0	145,0	74,5	95,6	30,3	17,3	20,2	216,5	17,3	129	6,8

Tabelle A-14-4: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern E2

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As (mg/kg)	As (%)	Cd (mg/kg)	Cd (%)	Cr (mg/kg)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)	Pb (mg/kg)	Pb (%)	Zn (mg/kg)	Zn (%)
44	1	2,4	3,5	1,2	15,6	0,0	0	0,9	0,3	7,3	7,9	16,0	1,1	462	23
44	2	0,0	0	4,4	55,7	1,2	0,6	11,8	3,7	6,7	7,2	499,0	34,4	547	27,3
44	3	9,7	14,4	0,0	0	0,0	0	1,0	0,3	0,0	0	237,9	16,4	85	4,2
44	4	30,8	45,9	0,0	0	10,0	5,3	57,8	17,9	6,8	7,3	448,8	30,9	97	4,8
44	5	10,4	15,4	0,0	0	35,4	18,7	33,5	10,4	13,2	14,2	56,2	3,9	126	6,3
44	6	0,0	0	1,1	13,4	0,8	0,4	36,6	11,3	19,1	20,4	46,5	3,2	208	10,4
44	7	3,5	5,2	1,3	16,7	8,6	4,5	166,9	51,6	15,2	16,3	65,4	4,5	248	12,3
44	8	10,4	15,5	0,0	0	133,3	70,4	15,0	4,6	25,0	26,8	81,7	5,6	235	11,7
48	1	26,6	32,2	5,6	63,5	5,5	2,4	37,0	9,9	29,3	27,4	620,7	41,6	1105	45
48	2	2,1	2,6	1,0	11,5	2,1	0,9	9,2	2,4	4,2	3,9	261,0	17,5	164	6,7
48	3	13,3	16,1	0,0	0	1,8	0,8	0,0	0	0,0	0	88,2	5,9	33	1,3
48	4	11,5	13,9	0,0	0	7,6	3,4	43,6	11,7	3,0	2,8	183,9	12,3	27	1,1
48	5	8,0	9,7	0,0	0	28,4	12,6	24,6	6,6	8,3	7,7	39,2	2,6	110	4,5
48	6	1,0	1,2	1,4	15,9	0,0	0	41,9	11,2	21,9	20,5	43,3	2,9	269	11
48	7	4,3	5,2	1,5	16,4	10,0	4,4	164,7	44,1	11,9	11,1	47,9	3,2	283	11,5
48	8	15,9	19,2	0,0	0	170,2	75,4	52,5	14,1	28,4	26,5	206,9	13,9	464	18,9
50	1	2,8	4,6	1,4	20,7	0,0	0	2,6	0,9	9,0	10,7	11,9	1,1	385	20,7
50	2	2,2	3,6	4,1	60,6	1,9	1,1	15,2	5,4	12,0	14,3	392,0	37,1	516	27,8
50	3	10,9	17,7	0,0	0	0,0	0	0,9	0,3	1,9	2,2	184,6	17,5	81	4,3
50	4	26,7	43,1	0,0	0	9,7	5,6	53,3	18,8	7,2	8,6	284,9	27	109	5,8
50	5	7,1	11,4	0,0	0	25,7	14,8	33,1	11,7	9,7	11,5	45,3	4,3	154	8,3
50	6	0,0	0	1,4	20,2	0,9	0,5	32,5	11,5	19,5	23,2	30,6	2,9	265	14,3
50	7	0,0	0	0,9	13,3	6,1	3,5	25,2	8,9	7,4	8,8	39,0	3,7	224	12,1
50	8	12,2	19,6	0,0	0	129,6	74,5	120,8	42,6	17,3	20,6	68,2	6,5	123	6,6
52	1	17,5	36	4,9	82,4	4,4	2,9	39,2	15,5	28,7	37,9	456,8	50,2	1047	64,2
52	2	0,0	0	0,9	14,5	1,8	1,2	9,2	3,6	3,0	4	222,0	24,4	135	8,3
52	3	9,9	20,4	0,0	0	1,2	0,8	2,2	0,9	0,0	0	74,9	8,2	25	1,5
52	4	8,7	17,9	0,0	0	6,2	4,1	39,3	15,5	2,2	3	139,2	15,3	21	1,3
52	5	5,7	11,7	0,0	0	17,9	11,7	18,4	7,2	6,5	8,6	28,9	3,2	89	5,5
52	6	1,7	3,5	1,3	22,4	0,0	0	31,1	12,3	19,0	25,2	25,7	2,8	239	14,6
52	7	2,1	4,2	1,2	19,5	7,3	4,8	63,3	25	8,7	11,5	32,9	3,6	190	11,6
52	8	3,1	6,4	0,0	0	113,9	74,6	50,6	20	7,5	9,9	0,0	0	0	0
54	1	2,4	3,5	1,8	25,2	0,0	0	1,7	0,5	12,6	14,3	13,4	1,2	495	24,1
54	2	0,0	0	0,6	8	1,3	0,7	7,2	2,2	1,6	1,8	151,0	13,9	79	3,9
54	3	10,9	15,8	0,0	0	1,0	0,6	0,0	0	2,0	2,2	174,7	16	81	4
54	4	30,6	44,3	0,0	0	9,9	5,6	63,8	19,1	8,0	9,1	345,0	31,7	118	5,7
54	5	8,5	12,3	0,0	0	24,9	14	34,2	10,2	9,2	10,5	63,6	5,8	151	7,3
54	6	0,0	0	1,2	16,9	0,0	0	33,5	10	18,8	21,5	23,6	2,2	284	13,8
54	7	3,0	4,4	1,1	14,8	7,8	4,4	157,6	47,3	6,6	7,5	61,2	5,6	205	10
54	8	13,6	19,7	2,5	35,1	132,5	74,7	35,5	10,7	28,9	33	257,1	23,6	642	31,2
56	1	2,8	2,5	1,1	15,8	0,0	0	0,9	0,2	11,4	11,9	4,3	0,3	342	15
56	2	0,0	0	2,5	36,6	1,8	0,9	19,2	4,1	8,3	8,7	233,0	18,1	342	15
56	3	7,1	6,4	0,0	0	1,1	0,5	0,0	0	2,1	2,1	146,7	11,4	75	3,3
56	4	29,2	26,4	0,0	0	11,7	6	48,9	10,5	8,3	8,6	273,9	21,4	144	6,3
56	5	8,6	7,8	0,0	0	27,8	14,4	40,3	8,6	10,4	10,8	66,7	5,2	151	6,6
56	6	0,0	0	1,8	26,5	1,5	0,8	36,1	7,7	22,0	22,9	40,9	3,2	251	11
56	7	3,6	3,3	1,1	15,8	6,2	3,2	108,9	23,3	6,2	6,4	57,4	4,5	208	9,2
56	8	59,2	53,6	0,4	5,3	143,4	74,1	213,4	45,6	27,5	28,6	459,6	35,9	762	33,5
58	1	1,9	3	1,7	27,7	0,0	0	1,8	0,6	11,5	12,9	8,7	1	400	22,1
58	2	0,0	0	1,2	19,1	1,2	0,7	10,0	3,2	4,2	4,7	132,0	14,6	136	7,5
58	3	11,6	18,2	0,0	0	1,3	0,7	1,4	0,4	1,5	1,7	147,2	16,3	66	3,6
58	4	28,2	44,3	0,9	14,1	10,5	6	65,1	20,7	7,9	8,9	258,0	28,6	108	6
58	5	8,4	13,2	0,0	0	23,1	13,1	30,9	9,8	10,7	12,1	38,5	4,3	137	7,5
58	6	0,0	0	1,0	15,7	1,8	1	24,3	7,7	14,4	16,3	11,0	1,2	198	10,9
58	7	2,7	4,2	0,0	0	9,0	5,1	117,4	37,4	6,1	6,8	51,5	5,7	188	10,4
58	8	10,9	17,2	1,4	23,4	129,2	73,4	63,2	20,1	32,5	36,6	255,7	28,3	581	32
59	1	2,1	3,7	1,2	21,1	0,0	0	2,6	1	9,2	11,8	6,3	0,8	314	20,6
59	2	2,1	3,7	2,9	52,9	2,2	1,4	21,5	8,1	10,5	13,5	295,0	37,9	406	26,6
59	3	11,9	20,9	0,0	0	1,1	0,7	2,5	0,9	2,1	2,7	126,4	16,3	69	4,5
59	4	22,3	39,1	0,0	0	8,6	5,7	52,0	19,5	5,8	7,5	194,3	25	83	5,4
59	5	6,8	12	0,0	0	22,1	14,5	31,1	11,6	9,5	12,3	33,9	4,4	141	9,2
59	6	0,0	0	1,3	23,2	0,0	0	29,9	11,2	19,3	24,9	33,2	4,3	239	15,7
59	7	0,0	0	0,0	0	2,8	1,8	35,0	13,1	3,5	4,5	35,8	4,6	120	7,9
59	8	11,8	20,7	0,2	2,8	114,9	75,8	92,7	34,7	17,7	22,8	52,2	6,7	156	10,2
62	1	4,1	4,6	1,1	14,4	0,0	0	1,4	0,4	9,3	11,5	5,1	0,5	386	19
62	2	0,0	0	2,5	34,1	1,8	0,9	18,1	4,9	8,1	10	200,0	19,4	412	20,3
62	3	10,4	11,8	0,0	0	1,4	0,7	0,0	0	1,6	2	156,5	15,2	81	4
62	4	41,4	47,1	1,4	19,6	14,4	7,3	54,0	14,8	7,6	9,4	308,5	29,9	139	6,9
62	5	12,1	13,7	0,7	9,7	37,5	19	37,4	10,2	11,7	14,5	53,5	5,2	187	9,2
62	6	0,0	0	1,5	20,1	1,2	0,6	41,5	11,3	19,2	23,8	35,0	3,4	244	12
62	7	5,4	6,2	1,2	16,1	6,9	3,5	178,2	48,6	6,7	8,3	111,6	10,8	248	12,2
62	8	14,5	16,5	0,0	0	134,7	68	35,7	9,7	16,5	20,5	161,4	15,7	333	16,4

Tabelle A-14-5: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern E2

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As (mg/kg)	As (%)	Cd (mg/kg)	Cd (%)	Cr (mg/kg)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)	Pb (mg/kg)	Pb (%)	Zn (mg/kg)	Zn (%)
64	1	2,4	4,6	0,7	15,9	0,0	0	1,1	0,5	7,3	11,2	3,5	0,5	232	17,2
64	2	0,0	0	1,5	35	1,5	1	15,0	6,7	8,2	12,5	160,0	23,4	240	17,8
64	3	5,8	10,9	0,0	0	0,0	0	0,0	0	1,2	1,9	107,3	15,7	46	3,4
64	4	24,2	45,3	0,7	16,4	9,8	6,6	35,2	15,7	4,4	6,7	197,8	29	95	7,1
64	5	6,4	12,1	0,0	0	22,1	14,9	24,3	10,8	7,6	11,6	30,0	4,4	136	10,1
64	6	0,0	0	1,0	23,4	1,0	0,6	27,9	12,5	17,7	27	24,5	3,6	211	15,6
64	7	3,8	7,1	0,0	0	5,2	3,5	115,1	51,3	5,8	8,8	47,3	6,9	133	9,9
64	8	10,7	20	0,4	9,4	109,5	73,5	5,5	2,5	13,3	20,4	112,0	16,4	256	18,9
66	1	3,9	3,7	1,1	12,5	0,0	0	0,7	0,2	10,6	11,2	5,9	0,5	431	17,2
66	2	3,2	3,1	4,6	51,3	3,0	1,2	23,3	5,3	14,1	14,9	367,0	28,5	741	29,6
66	3	8,7	8,2	0,0	0	1,6	0,6	0,0	0	2,0	2,2	191,6	14,9	102	4,1
66	4	49,0	46,3	0,8	9	15,4	6,3	54,7	12,4	8,7	9,2	380,4	29,5	167	6,7
66	5	12,2	11,6	0,8	8,7	40,9	16,7	46,1	10,4	11,4	12,1	58,4	4,5	208	8,3
66	6	0,0	0	1,3	14,4	1,0	0,4	50,5	11,4	21,0	22,3	41,0	3,2	279	11,2
66	7	7,0	6,6	1,6	17,6	8,4	3,4	151,4	34,3	7,9	8,3	128,5	10	286	11,4
66	8	21,7	20,6	0,0	0	173,9	71,2	115,3	26,1	18,7	19,8	116,5	9	288	11,5
68	1	2,9	3,8	0,8	15,8	0,0	0	1,9	0,6	11,7	13,3	9,9	1	328	17,1
68	2	0,0	0	2,4	45,6	1,9	1	14,8	4,9	10,0	11,3	307,0	30,1	347	18,1
68	3	12,3	16,3	0,0	0	1,1	0,6	0,0	0	1,8	2	164,8	16,2	74	3,9
68	4	30,3	40,2	0,0	0	10,1	5,5	41,3	13,7	6,5	7,4	251,7	24,7	112	5,8
68	5	6,6	8,7	0,0	0	28,4	15,5	28,9	9,6	9,4	10,6	45,6	4,5	244	12,8
68	6	0,0	0	1,1	21,5	0,0	0	34,0	11,3	18,9	21,5	43,3	4,3	231	12,1
68	7	0,0	0	0,0	0	2,8	1,5	54,2	18	3,7	4,2	45,2	4,4	148	7,7
68	8	23,3	30,9	0,9	17,1	139,5	75,9	126,2	41,9	26,2	29,7	150,9	14,8	429	22,4
70	1	11,8	20	3,1	59,9	3,2	1,7	36,9	14,1	24,4	32,1	333,1	40	744	46
70	2	0,0	0	0,7	12,8	2,8	1,6	15,1	5,8	3,3	4,3	171,0	20,5	94	5,8
70	3	5,2	8,9	0,0	0	1,5	0,8	0,0	0	0,0	0	98,2	11,8	22	1,4
70	4	23,7	40,2	0,0	0	10,0	5,5	37,2	14,3	3,9	5,1	191,5	23	56	3,5
70	5	6,3	10,7	0,0	0	22,6	12,4	21,8	8,4	7,0	9,2	23,7	2,8	181	11,2
70	6	0,0	0	1,0	19,5	1,3	0,7	28,1	10,8	16,2	21,3	21,4	2,6	194	12
70	7	2,0	3,4	0,9	17,1	7,4	4,1	92,8	35,6	8,4	11	34,7	4,2	155	9,6
70	8	9,9	16,8	0,0	0	133,0	73,1	28,9	11,1	12,9	17	0,0	0	171	10,6
72	1	1,9	2,5	1,6	25,2	0,0	0	2,1	0,7	12,0	14,9	20,1	1,6	454	20,1
72	2	0,0	0	2,7	41,7	2,4	1,3	18,6	6,4	8,5	10,7	471,0	36,7	394	17,5
72	3	11,1	14,5	0,0	0	0,9	0,5	1,2	0,4	1,7	2,1	221,9	17,3	77	3,4
72	4	40,1	52,3	1,0	14,9	13,3	7,4	54,3	18,7	7,1	8,9	423,5	33,1	170	7,5
72	5	9,7	12,6	0,8	13	28,6	15,9	32,3	11,1	9,8	12,3	70,6	5,5	436	19,3
72	6	0,0	0	0,0	0	0,0	0	16,8	5,8	10,0	12,4	15,3	1,2	142	6,3
72	7	4,2	5,5	0,8	12,1	8,1	4,5	147,5	50,9	7,2	9	62,5	4,9	198	8,8
72	8	9,7	12,6	0,0	0	126,5	70,4	16,9	5,8	23,8	29,7	0,0	0	384	17
74	1	2,9	3,6	1,1	19,4	0,0	0	0,8	0,2	9,2	11,8	11,7	1,1	430	19,9
74	2	0,0	0	2,6	45,3	2,1	1,1	19,5	5,9	7,8	10,1	359,0	33,1	464	21,5
74	3	12,4	15,7	0,0	0	1,5	0,8	1,0	0,3	1,5	2	183,6	16,9	73	3,4
74	4	41,5	52,9	0,9	15,4	12,2	6,4	47,4	14,3	6,7	8,6	350,2	32,3	145	6,7
74	5	10,0	12,8	0,0	0	30,0	15,7	33,4	10,1	9,5	12,2	46,3	4,3	314	14,5
74	6	0,0	0	0,8	13,7	1,5	0,8	26,2	7,9	13,0	16,8	20,7	1,9	197	9,1
74	7	4,1	5,3	1,0	16,9	9,1	4,8	165,1	49,9	9,4	12,2	53,9	5	220	10,2
74	8	7,6	9,7	0,0	0	134,8	70,5	37,4	11,3	20,4	26,3	58,2	5,4	315	14,6
76	1	2,7	2,9	1,1	17,6	0,0	0	0,8	0,2	9,0	12	10,3	1	514	23,6
76	2	0,0	0	3,2	52	1,4	0,8	14,9	4,8	7,4	9,9	308,0	29,5	533	24,5
76	3	12,7	14	0,0	0	1,2	0,7	0,0	0	1,3	1,8	156,5	15	92	4,2
76	4	43,9	48,1	0,8	12,5	11,0	6,4	54,5	17,6	6,8	9	376,2	36	143	6,6
76	5	14,7	16,1	0,0	0	27,3	15,9	36,6	11,8	9,1	12,1	70,2	6,7	260	11,9
76	6	0,0	0	1,1	17,9	0,0	0	30,7	9,9	16,1	21,4	20,6	2	219	10
76	7	0,0	0	0,0	0	3,5	2	51,0	16,4	4,1	5,5	26,8	2,6	110	5
76	8	17,3	19	0,0	0	127,6	74,1	121,8	39,3	21,4	28,5	76,6	7,3	308	14,2
78	1	3,4	3,2	1,5	26,4	0,0	0	1,0	0,3	12,3	13,7	19,1	1,7	594	27
78	2	0,0	0	2,7	48,9	2,8	1,4	17,6	5,4	8,1	9,1	354,0	31,3	448	20,3
78	3	13,2	12,6	0,0	0	2,1	1,1	1,7	0,5	1,0	1,1	200,7	17,7	79	3,6
78	4	56,5	54,2	0,8	13,8	13,4	6,9	58,1	17,7	6,6	7,4	366,8	32,4	111	5
78	5	13,3	12,7	0,0	0	32,1	16,4	33,3	10,2	10,0	11,2	57,9	5,1	216	9,8
78	6	0,0	0	1,0	17,6	1,2	0,6	34,4	10,5	14,4	16,1	21,5	1,9	232	10,5
78	7	3,9	3,7	1,1	19,5	12,2	6,2	164,6	50,2	9,1	10,1	54,1	4,8	240	10,9
78	8	14,2	13,6	0,0	0	132,4	67,5	17,0	5,2	28,1	31,4	58,5	5,2	284	12,9
80	1	18,5	17,5	3,5	57,5	2,9	1,2	33,2	9,1	33,4	33,7	273,6	24,7	1013	48,1
80	2	2,7	2,5	0,9	14,5	3,8	1,7	20,7	5,7	4,8	4,9	209,0	18,9	144	6,8
80	3	6,9	6,5	0,0	0	1,6	0,7	0,0	0	0,0	0	103,1	9,3	26	1,2
80	4	42,2	39,9	1,0	16,6	18,1	7,9	57,0	15,6	4,7	4,7	347,4	31,4	76	3,6
80	5	11,5	10,8	0,0	0	43,1	18,8	33,1	9,1	10,3	10,4	55,7	5	164	7,8
80	6	0,0	0	1,5	25,7	1,4	0,6	46,1	12,6	18,2	18,4	26,0	2,3	242	11,5
80	7	4,7	4,5	1,1	18,1	12,3	5,3	161,3	44,2	8,9	9	40,9	3,7	254	12,1
80	8	19,3	18,2	0,0	0	146,2	63,8	13,9	3,8	18,8	18,9	51,1	4,6	188	8,9

Tabelle A-14-6: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern E2

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As (mg/kg)	As (%)	Cd (m/kg)	Cd (%)	Cr (mg/kg)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)	Pb (mg/kg)	Pb (%)	Zn (mg/kg)	Zn (%)
82	1	4,4	3,2	1,9	23	0,0	0	1,7	0,3	16,6	15,1	13,6	0,9	682	23
82	2	0,0	0	3,7	45	3,4	1,2	28,4	5,2	11,7	10,6	380,0	26,5	651	22
82	3	13,2	9,6	0,0	0	1,9	0,7	0,0	0	2,3	2,1	213,9	14,9	121	4,1
82	4	64,8	47,1	1,2	14	23,1	8,4	84,0	15,2	11,5	10,5	494,2	34,4	214	7,2
82	5	16,5	12	1,1	13,2	59,3	21,6	55,5	10,1	15,7	14,3	86,7	6	256	8,6
82	6	0,0	0	1,3	15,7	1,0	0,3	58,9	10,7	19,2	17,5	28,4	2	304	10,3
82	7	7,8	5,7	1,0	12,3	11,8	4,3	277,2	50,3	8,0	7,3	63,9	4,4	330	11,2
82	8	31,0	22,5	0,0	0	174,2	63,4	45,3	8,2	24,6	22,4	156,8	10,9	402	13,6
84	1	4,7	3,1	1,2	17	0,0	0	1,0	0,2	18,6	16,3	8,6	0,6	521	19
84	2	2,4	1,6	4,3	59,9	4,3	1,6	30,7	5,5	19,0	16,6	512,0	33,2	818	29,8
84	3	11,1	7,4	0,0	0	2,2	0,8	0,0	0	2,7	2,4	249,5	16,2	113	4,1
84	4	75,9	50,7	1,0	13,6	22,0	8,2	71,1	12,7	11,8	10,3	491,1	31,8	193	7
84	5	18,9	12,6	0,9	12,1	60,0	22,3	60,2	10,8	16,1	14,1	68,6	4,4	251	9,1
84	6	0,0	0	1,2	17	1,5	0,5	55,0	9,9	18,2	15,9	61,8	4	266	9,7
84	7	5,5	3,7	1,3	18,1	12,9	4,8	202,7	36,3	9,7	8,4	64,4	4,2	312	11,4
84	8	31,3	20,9	0,0	0	166,4	61,8	137,9	24,7	18,5	16,1	86,6	5,6	271	9,9
88	1	2,5	2,1	1,6	24,4	0,0	0	1,7	0,4	14,6	16,1	14,3	1,1	568	25,5
88	2	1,9	1,6	3,1	47,6	3,7	1,8	31,2	7,4	11,2	12,4	467,0	37,3	534	24
88	3	9,0	7,8	0,0	0	1,7	0,8	0,0	0	1,8	2	210,8	16,9	74	3,3
88	4	61,1	53	0,7	10,2	16,5	8	77,0	18,3	9,2	10,2	382,5	30,6	128	5,8
88	5	15,8	13,7	0,0	0	37,7	18,2	47,5	11,3	13,1	14,5	57,2	4,6	218	9,8
88	6	1,2	1	1,1	16,1	0,8	0,4	39,6	9,4	18,4	20,4	22,7	1,8	242	10,9
88	7	4,4	3,8	1,0	14,6	8,7	4,2	159,5	37,9	6,5	7,2	47,8	3,8	254	11,4
88	8	19,5	16,9	0,0	0	138,0	66,7	64,4	15,3	15,8	17,5	47,7	3,8	205	9,2
90	1	3,2	2,7	1,4	19,2	0,0	0	2,6	0,6	14,4	15,4	14,4	1,2	481	22,3
90	2	4,1	3,5	2,5	34,4	3,2	1,7	40,0	8,9	14,7	15,7	396,0	32,4	384	17,8
90	3	14,2	12,1	0,0	0	2,3	1,2	3,8	0,8	3,4	3,6	197,9	16,2	78	3,6
90	4	25,6	21,9	0,6	8,9	6,2	3,2	74,1	16,4	5,5	5,9	305,8	25	75	3,5
90	5	17,5	15	1,4	19,6	37,8	19,4	40,8	9	18,3	19,6	57,0	4,7	246	11,4
90	6	0,0	0	0,9	12,1	0,0	0	34,8	7,7	16,3	17,4	39,2	3,2	226	10,5
90	7	1,9	1,6	1,1	15,9	7,7	4	109,1	24,2	9,6	10,3	59,1	4,8	290	13,4
90	8	50,6	43,2	0,0	0	137,8	70,7	146,5	32,4	11,4	12,2	151,8	12,4	375	17,4
92	1	2,4	2,6	1,8	26,6	0,0	0	2,8	0,6	14,6	15,2	17,0	1,5	519	25,1
92	2	2,5	2,6	2,6	37,7	3,2	1,7	34,0	7,7	8,9	9,3	359,0	32,4	348	16,8
92	3	12,1	12,9	0,0	0	1,6	0,8	1,7	0,4	1,4	1,4	181,0	16,4	70	3,4
92	4	19,4	20,5	0,6	9,3	6,1	3,2	69,6	15,7	4,6	4,8	276,8	25	79	3,8
92	5	15,7	16,6	0,0	0	36,2	18,8	42,7	9,6	16,8	17,4	66,4	6	228	11
92	6	0,0	0	1,3	19,1	0,0	0	35,2	7,9	20,5	21,3	25,9	2,3	246	11,9
92	7	0,0	0	1,0	14,1	4,9	2,6	127,7	28,8	7,9	8,2	53,4	4,8	291	14
92	8	42,3	44,8	0,0	0	140,4	73	129,1	29,2	21,5	22,3	127,3	11,5	291	14
94	1	2,2	2,8	0,9	14,6	0,0	0	0,9	0,2	9,6	11,5	5,4	0,5	266	14,3
94	2	0,0	0	3,1	51,3	2,2	1,3	22,2	6	10,0	12	317,0	31	443	23,9
94	3	6,9	8,7	0,0	0	1,1	0,6	0,0	0	1,5	1,8	167,5	16,4	73	3,9
94	4	40,4	51	0,8	12,7	11,5	6,7	55,0	14,9	8,3	9,9	328,8	32,2	147	7,9
94	5	8,8	11,2	0,0	0	27,4	16	35,6	9,7	12,2	14,6	44,7	4,4	207	11,2
94	6	0,0	0	1,4	23,3	1,1	0,6	30,6	8,3	17,5	20,9	40,9	4	207	11,2
94	7	5,7	7,3	1,2	20,2	6,8	4	146,9	39,9	7,6	9	66,8	6,5	285	15,4
94	8	15,0	19	0,0	0	121,0	70,7	77,3	21	16,9	20,3	51,7	5,1	227	12,2
96	1	2,4	3,1	1,3	15,8	0,0	0	1,4	0,4	11,3	11	8,1	0,7	396	18
96	2	0,0	0	3,6	45,2	2,8	1,2	36,3	9,3	10,7	10,4	392,0	35	552	25,1
96	3	9,1	11,7	0,0	0	1,4	0,6	0,0	0	1,5	1,4	203,9	18,2	88	4
96	4	56,7	73,2	1,0	12,5	13,3	5,8	71,8	18,5	8,6	8,4	435,0	38,9	177	8
96	5	17,0	21,9	1,6	20,6	40,3	17,7	48,0	12,3	19,8	19,2	71,9	6,4	332	15,1
96	6	1,2	1,6	1,1	13,8	0,8	0,4	29,9	7,7	14,5	14,1	37,7	3,4	196	8,9
96	7	0,0	8,3	0,0	15,3	162,2	3,1	11,3	48,9	28,6	7,6	0,0	5,6	162	13,6
96	8	6,5	0	1,2	0	7,1	71,2	190,2	2,9	7,9	27,9	62,2	0	300	7,3
100	1	2,4	2,1	2,6	30,8	0,0	0	2,5	0,4	14,3	14,1	19,3	1,5	732	28
100	2	0,0	0	3,0	35,8	2,6	1,2	38,6	5,7	7,9	7,7	354,0	27,3	412	15,8
100	3	12,1	10,8	0,0	0	2,0	0,9	1,2	0,2	1,1	1,1	217,7	16,8	83	3,2
100	4	51,8	46,1	0,7	8,7	14,5	6,6	122,8	18,2	8,0	7,8	424,8	32,8	129	4,9
100	5	16,5	14,7	0,9	10,5	41,7	19	69,1	10,3	17,0	16,7	92,3	7,1	214	8,2
100	6	0,0	0	1,0	12	1,2	0,5	35,2	5,2	15,6	15,4	13,2	1	244	9,3
100	7	6,7	5,9	1,3	15,4	9,9	4,5	254,8	37,8	10,6	10,4	74,6	5,8	469	17,9
100	8	22,9	20,4	0,0	0	147,5	67,2	149,8	22,2	27,1	26,7	99,9	7,7	333	12,7
120	1	1,4	2,5	1,6	28,1	0,0	0	1,9	0,5	6,8	10,5	4,4	0,8	474	26,1
120	2	0,0	0	2,8	47,8	1,5	1	21,6	6	4,5	6,9	127,0	23,6	397	21,8
120	3	9,7	17,2	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	85,8	15,9	75	4,1
120	4	26,7	47,2	0,0	0	8,9	5,9	68,0	19	5,1	7,9	229,4	42,6	127	7
120	5	9,6	16,9	0,0	0	20,9	13,9	39,7	11,1	6,7	10,3	28,1	5,2	141	7,7
120	6	0,0	0	1,2	20,5	0,7	0,5	26,1	7,3	18,1	27,9	5,7	1,1	217	11,9
120	7	5,1	9	0,9	14,8	5,3	3,5	161,7	45,2	5,4	8,3	28,8	5,3	214	11,7
120	8	4,0	7,1	0,0	0	112,7	75,2	38,9	10,9	18,3	28,2	29,8	5,5	175	9,6



Tabelle A-15: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern H7

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As (mg/kg)	As (%)	Cd (mg/kg)	Cd (%)	Cr (mg/kg)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)	Pb (mg/kg)	Pb (%)	Zn (mg/kg)	Zn (%)
1	1	0	0	0,566	9,8	0,235	0,1	3,05	1,6	2,64	2,8	0	0	39,1	3,5
1	2	0	0	2,8	48,3	0,82	0,4	22,1	11,6	8,77	9,3	6,68	5,5	316	28,1
1	3	2,53	21,4	0	0	1,43	0,7	10,01	5,3	3,82	4,1	15,1	12,4	132	11,7
1	4	8,46	71,4	1,39	23,9	6,31	3	80,4	42,5	8,06	8,6	79,4	65,2	170	15,1
1	5	2,43	0	0,875	15,1	29,3	13,9	20,6	10,9	21	22,3	20	16,4	214	19
1	6	0	0	0	0	25,1	11,9	4,26	2,2	26,5	28,2	5,3	4,4	160	14,3
1	7	0	0	0	0	1,7	0,8	14,2	7,5	2,6	2,80	0	0	17,9	1,6
1	8	0	0	0,17	2,9	146	69,2	34,8	18,4	20,7	22,0	0	0	75,4	6,7
2	1	0	0	0,955	15,3	0	0	4,52	2,2	9,04	9,40	0	0	87,8	7,9
2	2	0	0	2,73	43,6	0,888	0,4	24,1	11,8	8,34	8,70	7,81	5,6	256	23
2	3	2,75	23,5	0	0	1,44	0,7	10,4	5,1	3,01	3,10	18,5	13,2	105	9,5
2	4	11,3	96,9	1,09	17,4	8,77	4,3	83,9	41,1	8,29	8,70	89,1	63,8	174	15,6
2	5	2,59	0	0	0	33,5	16,6	23,9	11,7	27,1	28,3	19,6	14,1	230	20,6
2	6	0	0	0	0	28,5	14,1	6,35	3,1	27,3	28,5	4,91	3,5	183	16,5
2	7	0	0	0	0	2,94	1,5	20,6	10,1	3,3	3,40	1,26	0,9	23,6	2,1
2	8	0	0	1,48	23,7	126	62,3	30,3	14,9	9,36	9,80	0	0	53,43	4,8
3	1	0	0	0,747	11,2	0,602	0,2	4,16	2	8,32	8,30	0,279	0,2	114	9,4
3	2	0	0	2,89	43,4	1,5	0,6	28,7	13,6	8,9	8,90	14,1	8,8	280	23,3
3	3	0	0	0	0	0	0	4,62	2,2	1,93	1,9	14,0	8,7	68,81	5,7
3	4	9,8	70	1,2	18,1	8,26	3,4	81,5	38,8	8,12	8,1	98	60,9	176	14,6
3	5	2,68	0	0,88	13,2	37,6	15,4	30,9	14,7	25,6	25,5	23,9	14,8	266	22,1
3	6	0	0	0	0	19,5	8	10,6	5	19,6	19,5	3,73	2,3	144	12
3	7	1,5	10,6	0	0	4,36	1,8	25,3	12	4,52	4,5	3,6	2,2	46,6	3,9
3	8	0,04	0,3	0,94	14,1	172	70,6	24,5	11,7	23,3	23,3	0	2,1	107	8,9
4	1	0	0	0,464	6,6	0	0	2,63	1,2	6,18	5,4	0	0	68,9	5,4
4	2	0	0	1,12	16	0,681	0,3	14,7	6,5	4,45	3,9	7,1	3,9	108	8,4
4	3	7,05	46,4	0	0	1,56	0,7	4,84	2,1	1,63	1,4	10,8	5,9	23,6	1,8
4	4	4,7	30,9	0	0	5,58	2,4	26,7	11,8	3,4	3	35,2	19,2	53	4,1
4	5	0,76	0	0	0	13,1	5,5	10,2	4,5	7,6	6,6	8,4	4,6	74	5,7
4	6	0	0	0	0	10	4,2	3,81	1,7	8,9	7,8	1,99	1,1	59	4,6
4	7	0	0	0	0	2,09	0,9	16,7	7,4	4,71	4,1	0	0	49,6	3,9
4	8	2,69	17,7	5,42	77,4	204	86	146	64,7	78,0	67,9	119,82	65,4	850	66,1
5	1	0	0	1,43	11,7	0	0	3,3	1	15,4	10,9	0	0	123	6,5
5	2	0	0	6,34	51,9	1,39	0,5	41	12,4	20,9	14,8	15	6,8	613	32,1
5	3	4,24	25,5	1,91	15,7	2,08	0,7	3,46	1	5,03	3,6	21,27	9,7	200	10,5
5	4	10,9	65,5	1,76	14,4	16,5	5,8	120	36,5	18,2	12,9	152	69	304	15,9
5	5	2,83	0	1,28	10,5	62,7	21,9	37	11,2	29,9	21,2	38,2	17,3	286	15
5	6	0	0	0	0	47,8	16,7	2,16	0,7	27,4	19,3	7,02	3,2	195	10,2
5	7	0	0	0	0	2	0,7	26	7,9	2,44	1,7	2,29	1	34,7	1,8
5	8	0	0	0	0	154	53,7	96,7	29,3	22,28	15,7	0	0	154	8,1
9	1	0	0	1,36	11,7	0	0	2,5	0,8	21,1	14,3	0	0	156	9
9	2	0	0	8,04	69,6	1,33	0,5	38,7	12	32,9	22,3	11,7	5,5	557	32,2
9	3	3,14	23,3	1,95	16,8	1,83	0,7	2,01	0,6	5,91	4	17,5	8,3	202	11,7
9	4	13,5	99,7	2,06	17,9	20,3	7,6	109,1	33,9	22,6	15,4	176	82,7	328	19
9	5	0,169	1,3	0,86	7,4	72,6	27,2	40,7	12,6	32,6	22,1	40,4	19	266	15,4
9	6	0	0	0	0	52,4	19,7	1,87	0,6	29,2	19,8	7,06	3,3	205	11,9
9	7	0	0	0	0	4,83	1,8	78,8	24,5	4,51	3,1	2,67	1,3	77	4,5
9	8	0	0	0	0	113	42,5	48,6	15,1	0	0	0	0	0	-3,6
11	1	0	0	1,86	13,8	0,553	0,2	3,93	1,3	33	24	0	0	274	15,4
11	2	0	0	5,92	43,8	1,54	0,6	41,5	14	21,8	15,9	8,5	3,6	527	29,6
11	3	2,23	15,4	1,04	7,7	1,31	0,5	1,09	0,4	3,98	2,9	9,99	4,2	132	7,4
11	4	11,9	82,1	2,33	17,2	16,5	6,2	89,9	30,4	15,6	11,3	159	67,5	295	16,6
11	5	0,259	1,8	1,47	10,9	59,2	22,4	46,6	15,8	30,1	21,9	50,6	21,5	320	18
11	6	0	0	0	0	29,2	11	10,8	3,7	17,9	13	5,19	2,2	116	6,5
11	7	0	0	0	0	6,89	2,6	52,4	17,7	4,73	3,4	5,63	2,4	75,9	4,3
11	8	0,09	0,6	0,88	6,5	149	56,4	49,6	16,8	10,5	7,6	0	0	38,4	2,2
12	1	0	0	4,13	19,4	0	0	9,99	2,5	58,5	31,6	0,513	0,2	324	13,4
12	2	0	0	7,68	36,1	1,24	0,4	64,6	16	23,7	12,8	7,9	2,9	602	25
12	3	4,1	23,8	2,89	13,6	2,25	0,7	7	1,7	6,49	3,5	15,16	5,6	235	9,8
12	4	19,2	111,5	3,97	18,7	17,9	5,3	148	36,8	19,7	10,6	157	58,2	396	16,4
12	5	0,272	1,6	2,66	12,5	83,2	24,5	50	12,4	40,5	21,8	57,8	21,4	453	18,8
12	6	0	0	0	0	51,6	15,2	2,47	0,6	32,5	17,5	7,57	2,8	184	7,6
12	7	0	0	0	0	3,78	1,1	35,6	8,8	3,19	1,7	2,05	0,8	50,8	2,1
12	8	0	0	0	0	180	52,9	85,6	21,2	0,74	0,4	21,95	8,1	164	6,8
14	1	0	0	5,83	26,7	0,2	0,1	12,5	2,7	67,7	35,6	0	0	247	9,6
14	2	0	0	8,38	38,3	1,19	0,4	62,9	13,8	19,5	10,3	9,43	3,4	596	23
14	3	2,45	13,1	2,51	11,5	2,25	0,7	8,55	1,9	4,95	2,6	14,48	5,3	226	8,8
14	4	10,6	56,4	4,46	20,4	15,4	4,6	156	34,1	17,3	9,1	175	63,8	419	16,2
14	5	0,392	2,1	2,39	10,9	84,2	24,9	53,1	11,6	44,2	23,3	51,5	18,7	458	17,7
14	6	0	0	0	0	50,9	15	2,76	0,6	33,4	17,6	6,6	2,4	193	7,4
14	7	0	0	0	0	2,73	0,8	34,2	7,5	3,24	1,7	4,74	1,7	29,1	1,1
14	8	5,35	28,5	0	0	181	53,6	126	27,7	0	0	12,84	4,7	420	16,2

Tabelle A-15-2.: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern H7

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As (mg/kg)	As (%)	Cd (mg/kg)	Cd (%)	Cr (mg/kg)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)	Pb (mg/kg)	Pb (%)	Zn (mg/kg)	Zn (%)
15	1	0	0	3,66	14	0	0	5,18	1,1	38,2	17,9	0	0	475	16,9
15	2	0	0	10,9	41,3	1,25	0,4	40,7	8,8	28,4	13,4	11,5	3,6	687	24,4
15	3	2,92	12,6	2,48	9,4	1,41	0,4	1,07	0,2	5,15	2,4	15,2	4,8	209	7,4
15	4	19,1	82,5	5,42	20,6	30,3	9	146	31,5	28,6	13,4	248	78,1	537	19,1
15	5	0,162	0,7	1,7	6,6	86,6	25,7	70,2	15,2	48,9	23	48,1	15,1	438	15,6
15	6	0	0	0	0	39,7	11,8	10,3	2,2	25,6	12	6,21	2	167	5,9
15	7	0	0	1,28	4,9	12	3,6	130	28,2	8,82	4,1	7,98	2,5	106	3,8
15	8	0,97	4,2	0,84	3,2	165	49,1	58,7	12,7	29,3	13,8	0	0	193	6,9
17	1	0	0	2,76	12,1	0,697	0,2	10,6	2,1	38,1	17,3	0	0	251	9
17	2	0	0	11	48,2	1,55	0,4	58,5	11,8	35,1	15,9	8,22	3	895	32,2
17	3	0	0	1,86	8,2	1,46	0,4	0,96	0,2	4,89	2,2	12,0	4,4	204	7,4
17	4	11,8	73,4	3,93	17,3	29,5	7,7	152	30,6	28,9	13,1	200	73,8	454	16,3
17	5	0,167	1	1,3	5,6	96,3	25,1	68,5	13,8	43,8	19,9	37	13,6	394	14,2
17	6	0	0	0	0	45,6	11,9	11,6	2,3	25,1	11,4	5,07	1,9	150	5,4
17	7	0	0	1,21	5,3	8,74	2,3	93,7	18,8	6,71	3	8,97	3,3	157	5,7
17	8	4,14	25,6	0,74	3,3	201	52,2	102	20,4	38,0	17,2	0	0	271	9,8
19	1	0	0	9,11	35,7	0,28	0,1	6,78	1,2	62,9	26,2	0,548	0,2	1012	37,4
19	2	0	0	10,2	40,1	1,46	0,4	55,8	9,8	27,6	11,5	15,4	5,7	438	16,2
19	3	3,21	19,8	1,61	6,3	1,95	0,5	1,03	0,2	3,98	1,7	13,46	5	129	4,8
19	4	12,8	79,2	3,13	12,3	32,8	8,7	148	25,9	29,2	12,2	201	74	358	13,2
19	5	0,45	2,8	1,2	4,5	109	29	79,1	13,8	47,7	19,9	36,4	13,4	323	11,9
19	6	0	0	0	0	57,4	15,3	1,59	0,3	30,3	12,6	5,92	2,2	176	6,5
19	7	1,75	10,8	1,6	6,2	14,2	3,8	267	46,8	17,1	7,1	11,0	4,1	253	9,3
19	8	0	0	0	0	159	42,3	12	2,1	21,19	8,8	0	0	18,9	0,7
21	1	0	0	2,74	12,4	0	0	5,38	0,9	25,4	10,8	0	0	178	6,6
21	2	0	0	10,8	49	1,44	0,4	60,3	10,6	40,5	17,3	8,87	2,7	790	29,1
21	3	4,4	21	3,44	15,5	2,24	0,6	3,14	0,6	8,25	3,5	17,5	5,3	303	11,2
21	4	16,4	78,6	3,65	16,5	28,1	7	218	38,5	32,7	14	270	82,5	520	19,2
21	5	0,224	1,1	1,6	7,1	136	33,8	77,5	13,7	59,7	25,5	50,2	15,3	481	17,7
21	6	0	0	0	0	70,1	17,5	2,07	0,4	36,2	15,4	9,71	3	238	8,8
21	7	1,7	8,1	0	0	6,08	1,5	97,8	17,2	5,59	2,4	3	0,9	141	5,2
21	8	0	0	0	0	157	39,3	102	18	25,96	11,1	0	0	63,7	2,3
23	1	0	0	4,35	15,1	0	0	13,2	1,8	43,3	16,2	0,233	0,1	350	11,6
23	2	0	0	13,6	47	1,47	0,3	76,2	10,5	41,7	15,6	17,9	5,3	847	28,2
23	3	3,01	15,8	2,47	8,6	2,33	0,5	2,12	0,3	5,78	2,2	19,94	5,9	219	7,3
23	4	11	57,7	3,23	11,2	48	9,4	223	30,6	36,8	13,8	251	73,7	434	14,4
23	5	0,553	2,9	1,5	5	152	29,9	90,2	12,4	49	18,4	29	8,5	305	10,2
23	6	0	0	0	0	73,3	14,4	1,44	0,2	30,7	11,5	5,38	1,6	215	7,2
23	7	3,07	16,2	2,54	8,8	16,8	3,3	259	35,6	16,9	6,3	12,46	3,7	389	12,9
23	8	1,4	7,3	1,24	4,3	215	42,2	62,5	8,6	42,8	16	4,58	1,3	247	8,2
24	1	0	0	4,18	13,1	0	0	30	4	49	17,9	0	0	219	7,4
24	2	0	0	22	69,2	1,98	0,4	82,4	11	62,5	22,8	21,5	6,2	1228	41,7
24	3	6,33	35,1	4,32	13,6	2,31	0,5	2,04	0,3	7,63	2,8	25,98	7,5	326	11,1
24	4	12,1	67,4	5,25	16,5	47,6	9,6	209	27,9	44	16	290	84,2	530	18
24	5	0,499	2,8	1,2	3,7	168	33,8	110,5	14,7	62,4	22,8	38,9	11,3	336	11,4
24	6	0	0	0	0	69,4	13,9	1,41	0,2	31	11,3	4,3	1,2	202	6,9
24	7	1,86	10,3	2,46	7,7	15,9	3,2	299	39,7	21,7	7,9	15,7	4,6	408	13,9
24	8	0	0	0	0	192	38,7	17,2	2,3	0	0	0	0	0	0
25	1	0	0	5,11	14	0	0	35,4	4,2	55,9	17,2	0	0	248	7
25	2	0	0	22,5	61,6	1,73	0,3	87,8	10,3	65,7	20,2	28,7	6,9	1378	38,9
25	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	4	13,4	62,2	4,86	13,3	53,3	10	186	21,9	51,9	16	323	77,7	557	15,7
25	5	0,419	1,9	1	2,9	171	32,2	103	12,1	64,5	19,8	39,2	9,4	338	9,6
25	6	0	0	0	0	70,6	13,3	1,47	0,2	37,8	11,6	6,12	1,5	217	6,1
25	7	1,41	6,6	2,65	7,3	13,2	2,5	374	44	20	6,2	17,9	4,3	394	11,1
25	8	6,29	29,3	0,38	1	222	41,7	62,6	7,4	29,4	9	0,94	0,2	407	11,5
26	1	0	0	8,29	18,9	0	0	29,3	3	74,6	21,3	0	0	500	13,4
26	2	0	0	22,4	51	2,16	0,4	115	11,6	55,2	15,7	36,8	7,9	1289	34,6
26	3	3,2	12,8	3,6	8,2	2,93	0,5	1,04	0,1	6,53	1,9	34,6	7,4	277	7,5
26	4	19,1	76,6	5,63	12,8	61,1	10	211	21,3	50	14,3	332	70,8	600	16,1
26	5	0,259	1	1,3	3,1	205	33,6	103	10,4	68,5	19,5	42,9	9,2	338	9,1
26	6	0	0	0	0	72,5	11,9	1,18	0,1	30,9	8,8	4,37	0,9	179	4,8
26	7	2,92	11,7	3,5	8	21,3	3,5	477	48,2	27,5	7,8	25,8	5,5	437	11,8
26	8	0	0	0	0	246	40,2	52,3	5,3	37,5	10,7	0	0	100	2,7
27	1	0	0	7,78	15,1	0	0	52,9	4	78,9	18,7	0,36	0,1	411	9,1
27	2	0	0	28,5	55,5	3,69	0,5	153	11,6	77,6	18,4	53,8	8,9	1769	39,1
27	3	3,99	11,4	4,78	9,3	3,59	0,5	0	0	8,5	2	53,7	8,9	393	8,7
27	4	28,8	82	6,05	11,8	78,1	10,3	266	20,2	70,3	16,7	362	60	761	16,8
27	5	0,458	1,3	6,8	13,3	68,5	9	265	20,1	71,2	16,9	392	64,9	651	14,4
27	6	0	0	0	0	98,1	12,9	1,38	0,1	42,1	10	8,42	1,4	250	5,5
27	7	3,04	8,6	3,2	6,2	19,7	2,6	562	42,8	24,3	5,8	29,1	4,8	466	10,3
27	8	0	0	0	0	488	64,2	15,1	1,1	48,6	11,5	0	0	0	0

Tabelle A-15-3.: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern H7

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As (mg/kg)	As (%)	Cd (m/kg)	Cd (%)	Cr (mg/kg)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)	Pb (mg/kg)	Pb (%)	Zn (mg/kg)	Zn (%)
29	1	0	0	5,43	17,2	0	0	18,2	1,6	45,9	14,8	0,384	0,1	405	12,1
29	2	0	0	13,8	43,6	3,45	0,6	94,2	8,4	35,8	11,5	58	9,7	853	25,6
29	3	3,42	9	2,64	8,4	3,94	0,7	0	0	6,02	1,9	66,8	11,1	237	7,1
29	4	21,7	57,2	3,94	12,5	66,2	11,1	262	23,4	59,5	19,1	374	62,2	584	17,5
29	5	0,47	1,2	1,3	4,2	178	29,9	142	12,7	68	21,9	66	11	410	12,3
29	6	0	0	0	0	82,5	13,8	2,17	0,2	33,9	10,9	10,6	1,8	229	6,9
29	7	2,25	5,9	1,86	5,9	16,7	2,8	507	45,2	19	6,1	25,08	4,2	408	12,2
29	8	10,1	26,7	2,6	8,2	245	41,1	95,5	8,5	43,0	13,8	0	0	212	6,4
31	1	0	0	15,1	44	0,29	0,1	5,31	0,6	61,1	20,6	2,59	0,6	1204	36,3
31	2	0	0	10,1	29,4	3,93	0,7	76,6	8,2	18,7	6,3	47,1	11	453	13,7
31	3	3,53	9,2	1,22	3,6	3,78	0,7	1,33	0,1	3,72	1,3	41,7	9,7	101	3,1
31	4	22	57,3	2,96	8,7	59,2	10,7	210	22,4	48,7	16,4	252	58,9	404	12,2
31	5	0,256	0,7	1,3	3,9	169	30,7	109	11,6	81,4	27,5	49,5	11,6	451	13,6
31	6	0	0	0	0	69,9	12,7	1,66	0,2	27,1	9,2	5,67	1,3	195	5,9
31	7	2,72	7,1	2,15	6,3	16,4	3	447	47,7	16,3	5,5	26,4	6,2	281	8,5
31	8	9,87	25,7	1,4	4,1	229	41,5	86,1	9,2	39,12	13,2	3,14	0,7	225	6,8
33	1	0	0	15,6	48,5	0,259	0	7,88	0,8	38,6	14,6	4,08	0,8	1371	36,6
33	2	0	0	9,28	28,9	6,74	1,1	103	10	13,1	4,9	77,1	15,9	494	13,2
33	3	5,26	15	1,36	4,2	5,48	0,9	3,08	0,3	3,24	1,2	58,8	12,1	112	3
33	4	19,3	55	2,79	8,7	82,5	12,9	209	20,3	53,4	20,1	243	50,2	526	14
33	5	7,24	20,6	1,41	4,4	194	30,3	112	10,9	79,1	29,9	43,8	9	521	13,9
33	6	0	0	0	0	75,7	11,8	1,6	0,2	28,1	10,6	6,64	1,4	209	5,6
33	7	2,98	8,5	2,29	7,1	16,4	2,6	523	50,9	15,1	5,7	44,4	9,2	424	11,3
33	8	0,32	0,9	0	0	259	40,5	68,2	6,6	34,4	13	6,5	1,3	88,3	2,4
34	1	0	0	7,52	26,8	0	0	16,2	1,8	28,6	11,8	0,373	0,1	473	13,5
34	2	0	0	14,1	50,3	6,89	1,2	99,9	10,9	23,9	9,9	86,8	19,2	1098	31,2
34	3	2,7	7	2,02	7,2	5,98	1	1,57	0,2	4,24	1,8	71,1	15,8	241	6,9
34	4	22	56,7	2,74	9,8	56,9	9,6	238	26	47,5	19,7	234	51,8	532	15,1
34	5	8,57	22,1	1,2	4,5	181	30,6	79,8	8,7	71,1	29,4	40,3	8,9	450	12,8
34	6	0	0	0	0	74,4	12,6	3,61	0,4	30,2	12,5	11,1	2,5	192	5,5
34	7	0	0	0,97	3,5	4,42	0,7	135	14,7	4,29	1,8	16,8	3,7	97,1	2,8
34	8	5,5	14,2	0	0	261	44,2	343	37,4	31,73	13,1	0	0	435	12,4
35	1	0	0	6,67	28,4	0,778	0,2	4,59	0,7	33	16	1,04	0,4	586	22,7
35	2	0	0	10,4	44,3	3,87	0,9	49,2	7,8	18,6	9	35,9	13,2	664	25,8
35	3	0	0	1,16	4,9	2,67	0,6	0	0	2,47	1,2	30,4	11,2	120	4,7
35	4	21,6	64,6	2,81	12	63,3	14,2	108	17,3	46,6	22,5	146	53,7	464	18
35	5	6,34	19	1,1	4,8	108	24,4	65,9	10,5	49,6	24	25,8	9,5	342	13,3
35	6	0	0	0	0	42,1	9,5	11,1	1,8	18,6	9	6,68	2,5	109	4,2
35	7	0	0	1,33	5,7	9,42	2,1	222	35,4	6,81	3,3	12,5	4,6	187	7,3
35	8	5,47	16,4	0	0	214	48,2	166	26,5	31,2	15,1	13,5	5	104	4
37	1	0	0	4,87	60,2	0,429	0,2	29,1	6,3	20,1	20	6,04	2,8	618	37
37	2	0	0	1,51	18,7	4,28	1,7	77,7	16,7	4,27	4,3	32	14,9	134	8
37	3	2,44	12,5	0	0	3,45	1,3	2,49	0,5	1,34	1,3	28,5	13,3	48,8	2,9
37	4	5,71	29,3	1,37	16,9	38,6	14,9	121	26,1	17,2	17,2	109	50,5	264	15,8
37	5	5,21	26,7	0	0	62,6	24,2	52,7	11,3	25,7	25,7	28,4	13,2	331	19,8
37	6	0	0	0	0	29,6	11,5	2,05	0,4	16,7	16,6	4,38	2	175	10,5
37	7	2,03	10,4	0	0	7,19	2,8	162	34,9	7,89	7,9	8,95	4,2	119	7,1
37	8	4,11	21,1	0,34	4,3	112	43,4	17,1	3,7	7,05	7	0	0	0	0
39	1	0	0	1,86	47	0,293	0,2	27	6,6	11,4	14,3	5,85	3	287	25,3
39	2	0	0	0,706	17,9	1,89	1,1	58,6	14,3	3,01	3,8	27,1	14,1	71,4	6,3
39	3	2,41	15	0	0	1,78	1	4,24	1	0	0	21,3	11,1	25,74	2,3
39	4	8,96	55,6	0	0	15,7	8,9	106	26	7,62	9,6	89,9	46,7	139	12,2
39	5	3,22	20	0	0	30,65	17,3	49,2	12	15,9	20	23,8	12,3	225	19,8
39	6	0	0	0	0	15,4	8,7	2,3	0,6	13,3	16,8	4,85	2,5	177	15,6
39	7	0	0	0	0	5,12	2,9	106	25,8	8,26	10,4	4,54	2,4	73,4	6,5
39	8	1,51	9,4	1,39	35,1	106	59,9	56,8	13,9	20,0	25,1	15,39	8	138,13	12,1
41	1	0	0	1,47	54,8	0	0	66,9	10	6,7	10,2	20,4	7,4	183	16,3
41	2	0	0	0,375	14	0,965	0,9	77,9	11,7	1,67	2,5	43,5	15,7	33,3	3
41	3	5,93	34	0	0	1,06	1	10,5	1,6	0	0	35,4	12,8	18,16	1,6
41	4	9,6	55,1	1,34	50,2	6,59	5,9	199	29,8	4,55	7	124	44,6	78,3	7
41	5	4,5	25,9	0	0	7,16	6,4	64,9	9,7	7,23	11,1	28	10,1	161	14,3
41	6	0	0	1,05	39,2	12,7	11,4	6,65	1	20,8	31,8	12,1	4,4	356	31,6
41	7	1,64	9,4	0	0	5,55	5	147	22,1	7,59	11,6	2,82	1	82,7	7,4
41	8	0	0	0	0	77,4	69,5	95	14,2	16,9	25,8	11,1	4	213	18,9
43	1	0	0	0,52	25,6	0,666	0,7	7,27	3,2	7,05	12,8	3,25	2,6	106	15,5
43	2	0	0	0,516	25,2	0,902	0,9	29,7	12,9	2,07	3,7	22,9	18	33,8	4,9
43	3	0	0	0	0	0	0	4,45	1,9	0	0	13,2	10,4	14,4	2,1
43	4	11,2	57,4	0	0	1,77	1,8	77,2	33,6	2,87	5,2	60,3	47,4	52,7	7,7
43	5	7,46	38,3	0	0	5,08	5,1	31,6	13,8	9,48	17,2	14,4	11,3	163	23,8
43	6	1,01	5,2	0	0	6,97	6,9	14,8	6,5	14,8	26,9	5,3	4,2	175	25,5
43	7	0	0	0	0	2,82	2,8	39	17	3,7	6,7	0	0	77,8	11,4
43	8	0	0	1,01	49,3	82,3	81,9	25,3	11	15,17	27,5	7,74	6,1	61,5	9
45	1	0	0	0	0	0	0	0,707	2	1,73	3,6	0,519	0,9	7,29	3,2
45	2	0	0	0	0	0,614	0,7	3,49	9,7	1,14	2,4	7,67	13,3	13,1	5,7
45	3	0	0	0	0	0	0	1,1	3,1	0	0	5,64	9,8	5,91	2,6
45	4	8,27	84,4	0	0	0,839	0,9	12	33,4	2,55	5,3	25,4	43,9	24,8	10,8
45	5	1,64	16,7	0	0	2,20	2,4	5,09	14,1	4,86	10,1	4,4	7,6	34,5	15
45	6	0	0	0	0	5,83	6,3	6,43	17,9	13,6	28,2	2,19	3,8	65,8	28,6
45	7	0	0	0	0	2,49	2,7	6,36	17,7	3,43	7,1	0	0	13,1	5,7

Tabelle A-15-4.: Extrahierte Elementgehalte und prozentuale Anteile am Gesamtgehalt für den Kern H7

Proben-Nr	Extraktions-schritt	As (mg/kg)	As (%)	Cd (mg/kg)	Cd (%)	Cr (mg/kg)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	Cu (%)	Ni (mg/kg)	Ni (%)	Pb (mg/kg)	Pb (%)	Zn (mg/kg)	Zn (%)
45	8	0	0	0,75	100	80,7	87,1	0,81	2,2	20,9	43,4	11,99	20,8	65,3	28,4
47	1	0	0	0,22	34,4	0,28	0,3	1	3	1,97	4,9	1,1	2,2	13,1	7,5
47	2	0	0	0	0	0,571	0,6	3,48	10,4	0,678	1,7	6,85	13,4	6,6	3,8
47	3	0	0	0	0	0	0	1,19	3,6	0	0	4,86	9,5	4,09	2,3
47	4	10,9	112,5	0	0	1,37	1,6	16,7	50,1	2,83	7	35,1	69	21,3	12,2
47	5	1,4	14,5	0	0	1,85	2,1	4,87	14,6	3,96	9,8	3	5,9	24,4	14
47	6	0	0	0	0	6,2	7	6,48	19,4	12	29,8	4,97	9,8	55,3	31,8
47	7	0	0	0	0	2,45	2,8	4,78	14,3	3,59	8,9	0	0	3,2	1,8
47	8	0	0	0,43	65,6	75,4	85,6	0	0	15,25	37,9	0	0	45,97	26,4

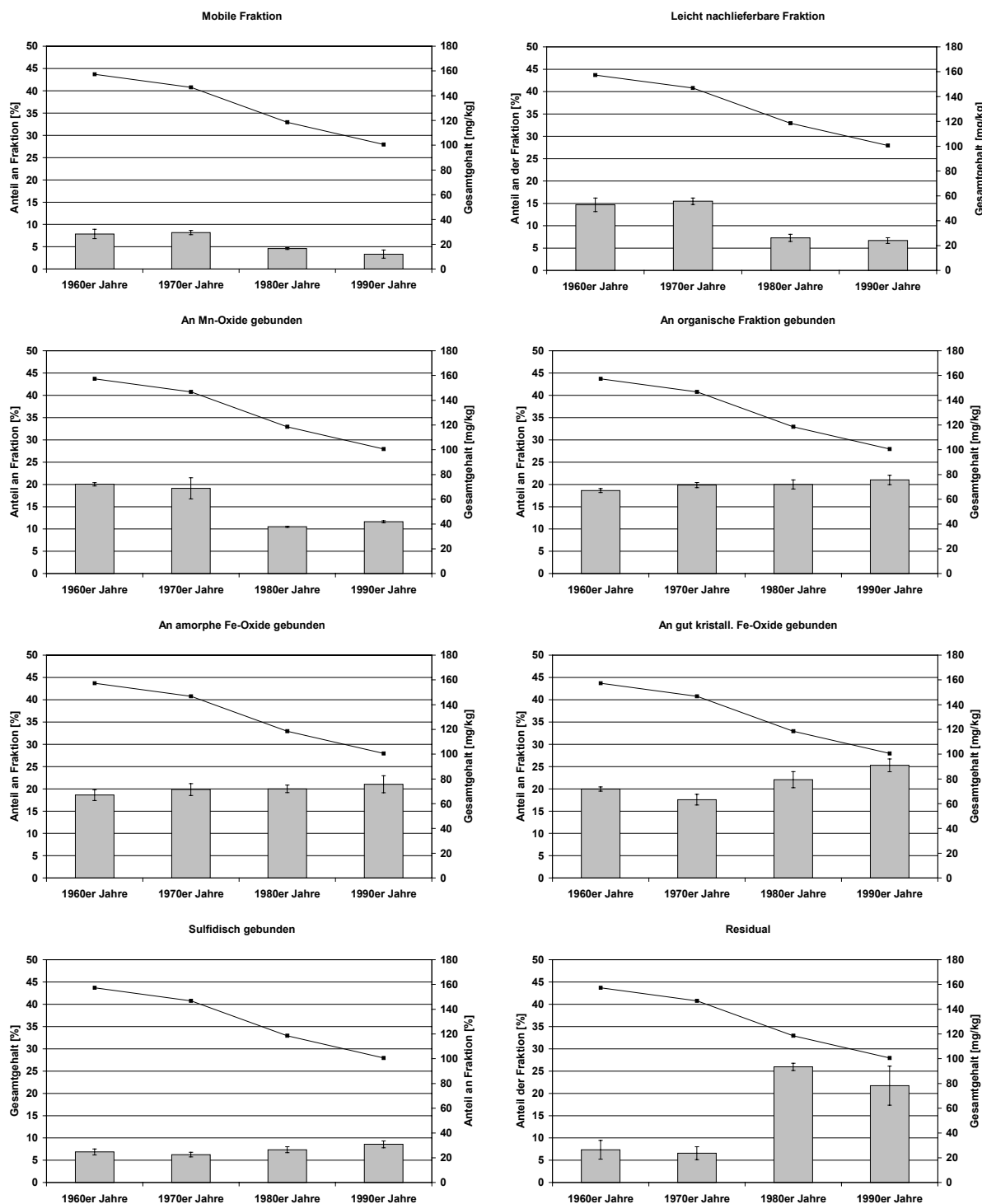


Abbildung A-2: Veränderungen der Ni-Bindungsformen im Verlauf der Dekaden von 1964-1999 im Kern U3

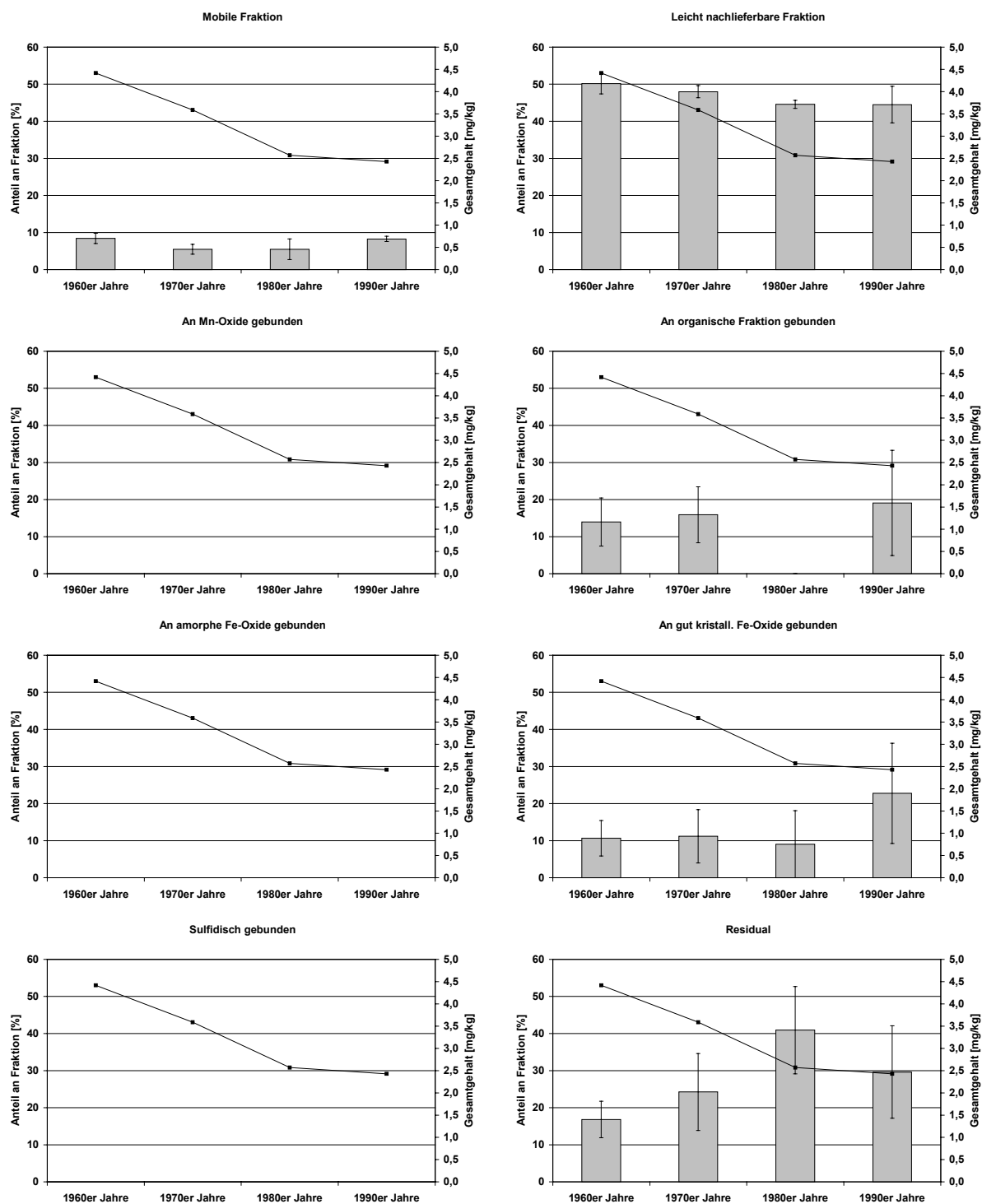


Abbildung A-3: Veränderungen der Cd-Bindungsformen im Verlauf der Dekaden von 1964-1999 im Kern U3

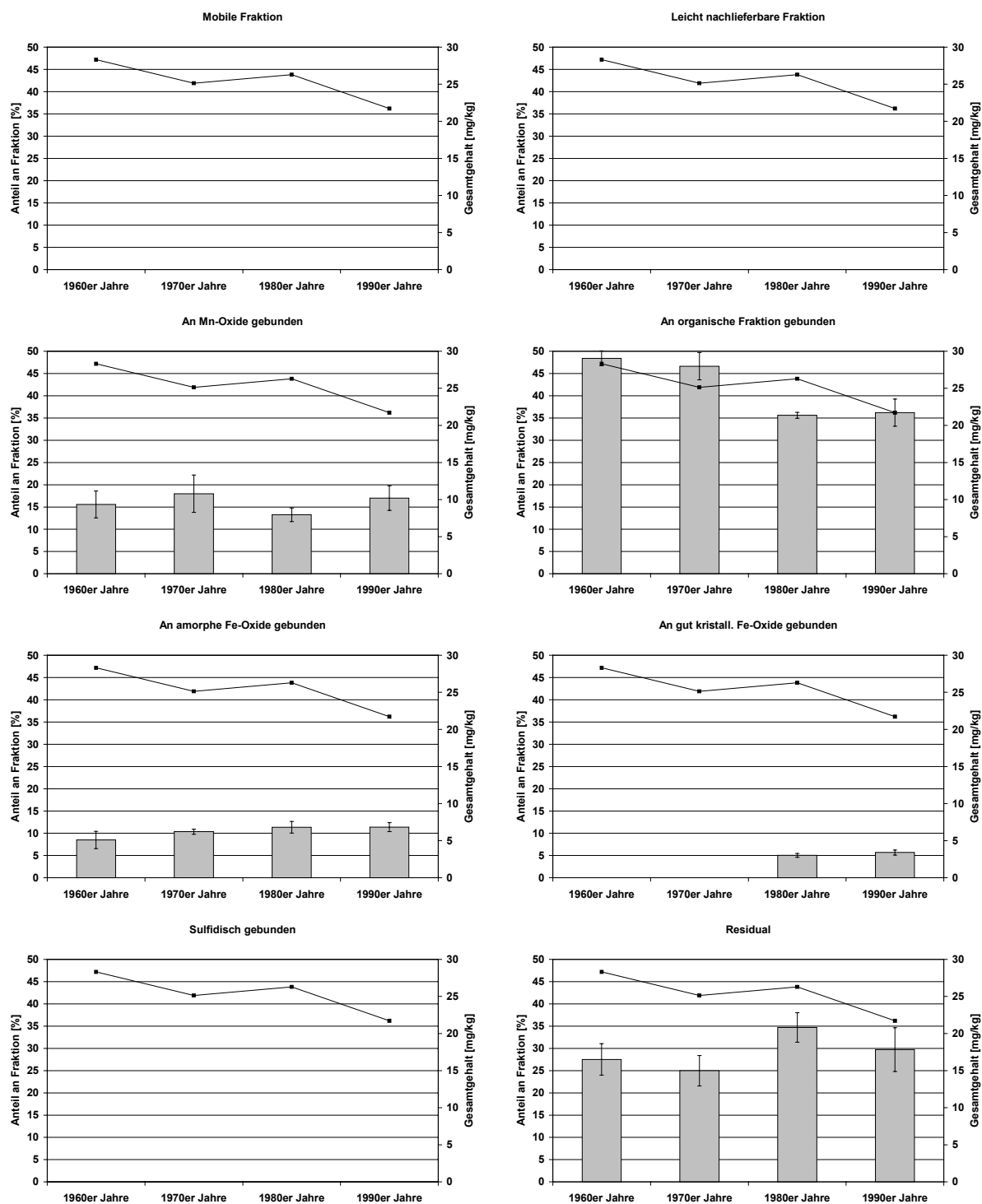


Abbildung A-4: Veränderungen der As-Bindungsformen im Verlauf der Dekaden von 1964-1999 im Kern U3

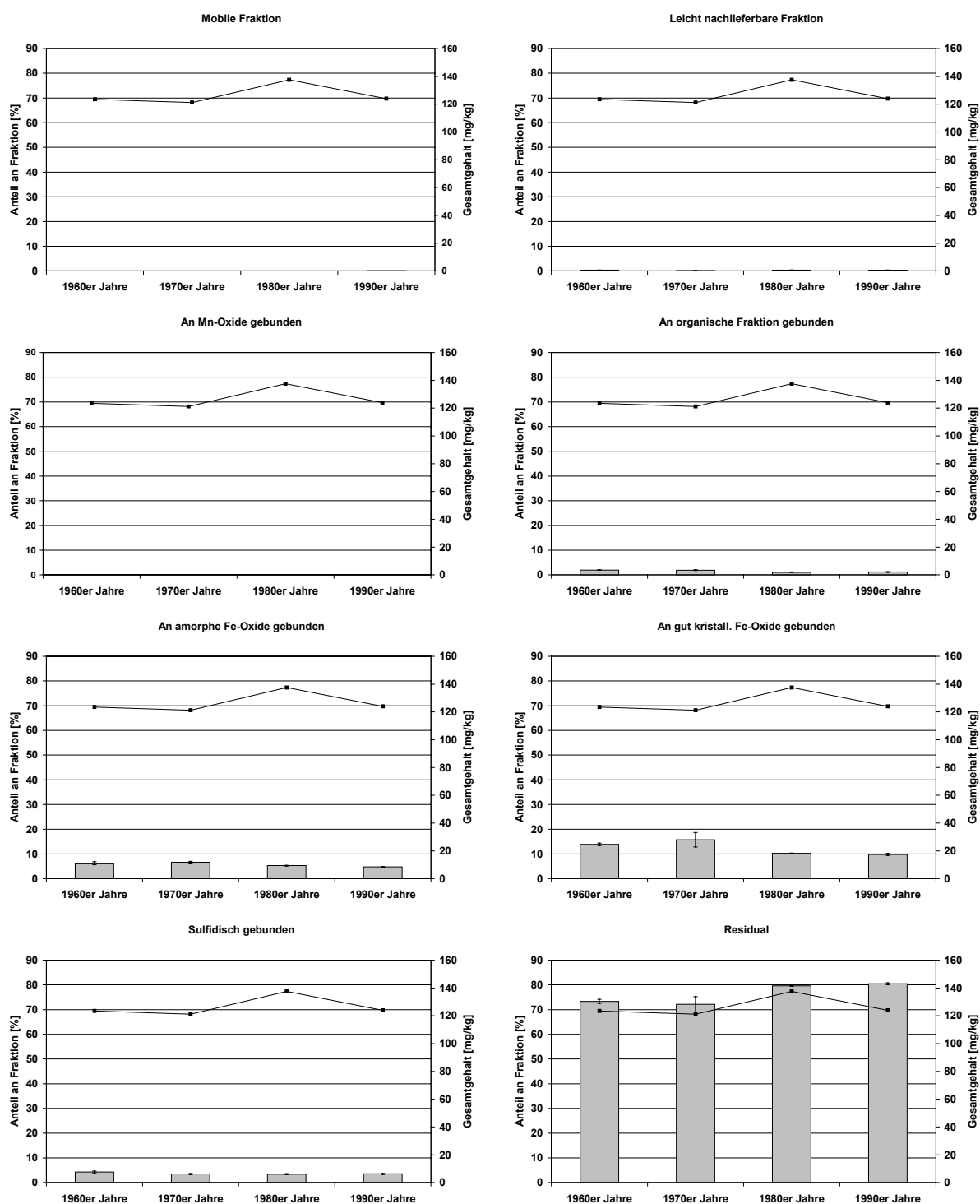


Abbildung A-5: Veränderungen der Cr-Bindungsformen im Verlauf der Dekaden von 1964-1999 im Kern U3



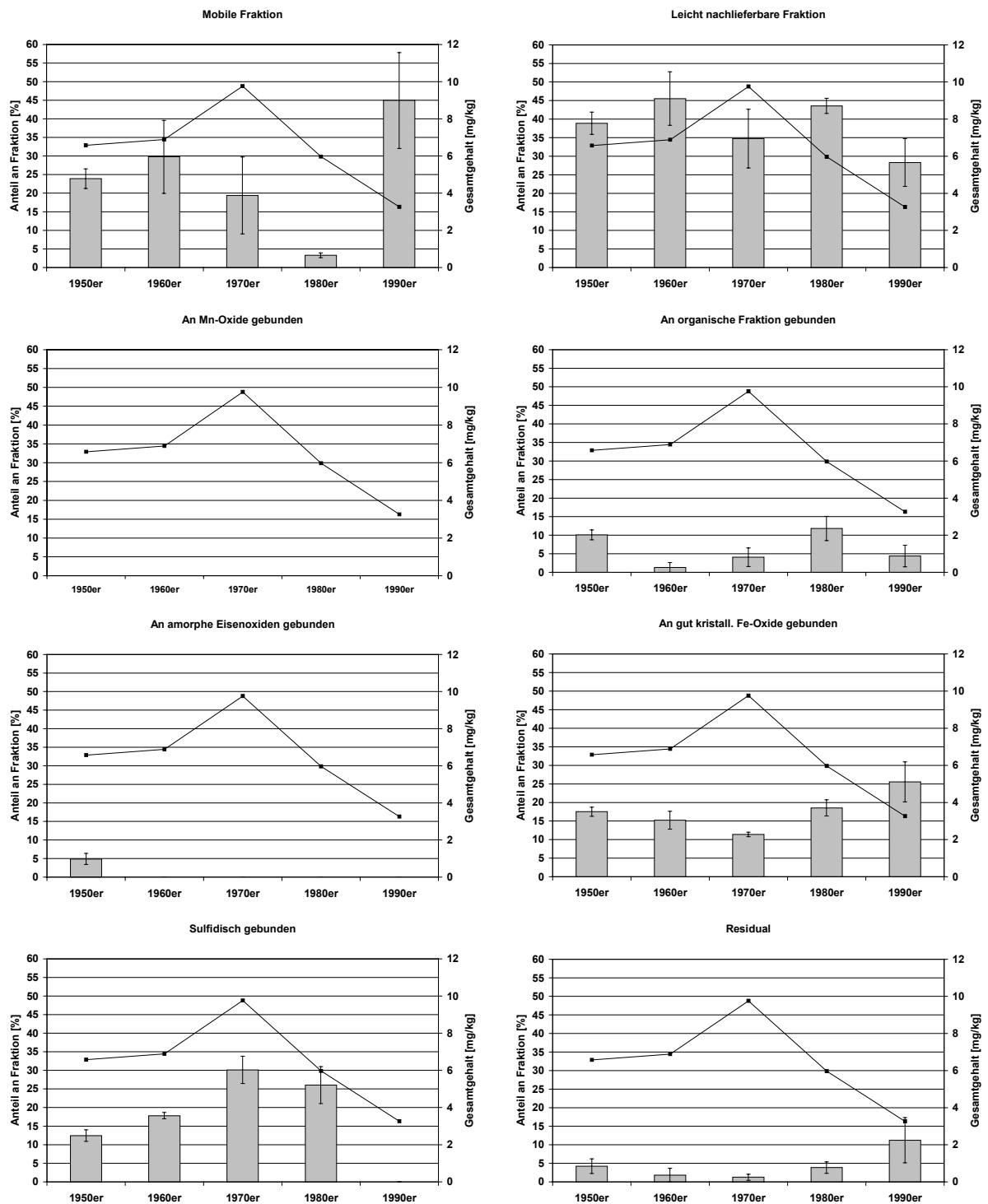


Abbildung A-6: Durchschnittliche Cd-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 im Kern E2

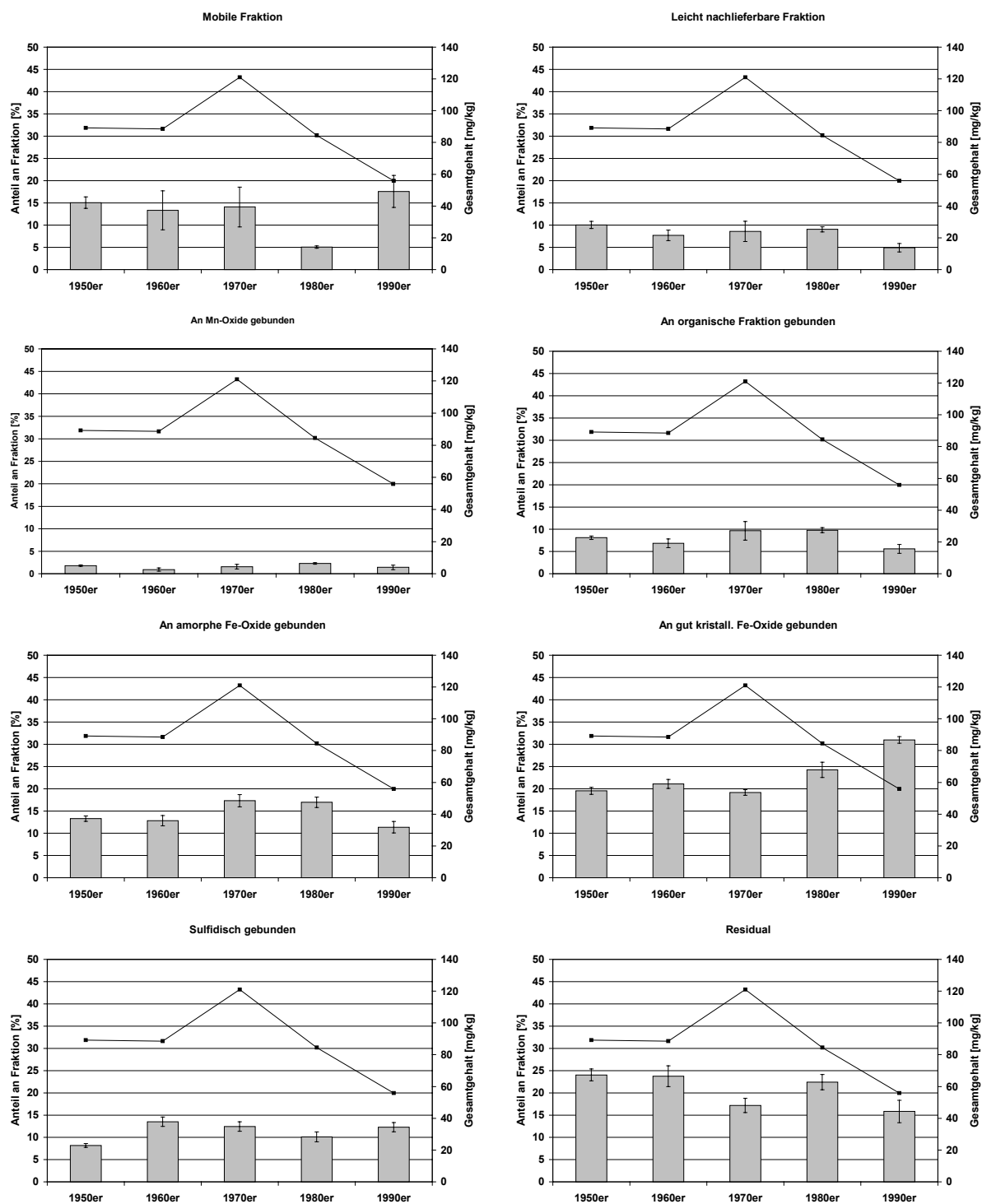


Abbildung A-7: Durchschnittliche Ni-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 im Kern E2

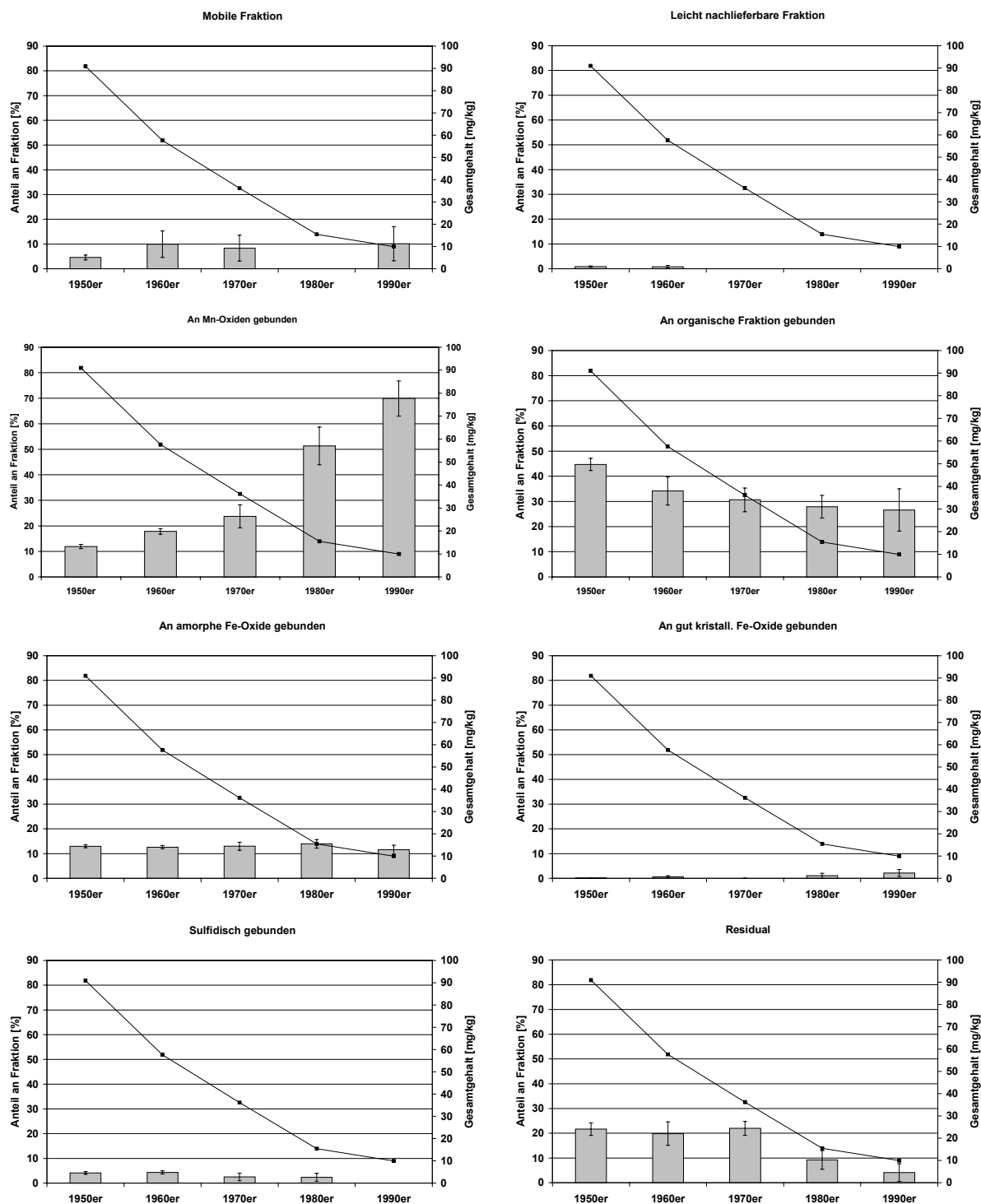


Abbildung A-8: Durchschnittliche Arsen-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 im Kern E2

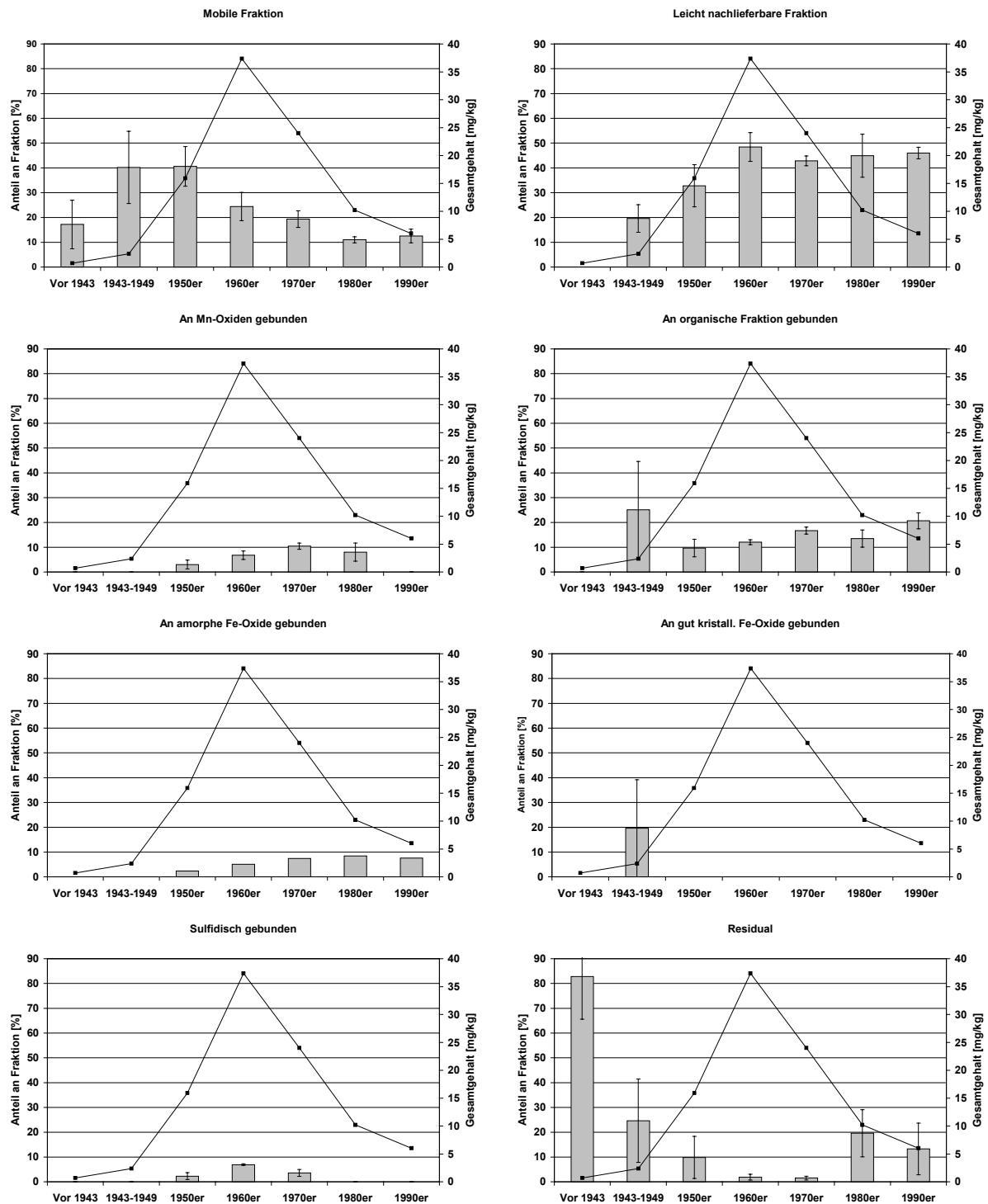


Abbildung A-9: Durchschnittliche Cd-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 und vor 1943 im Kern H7

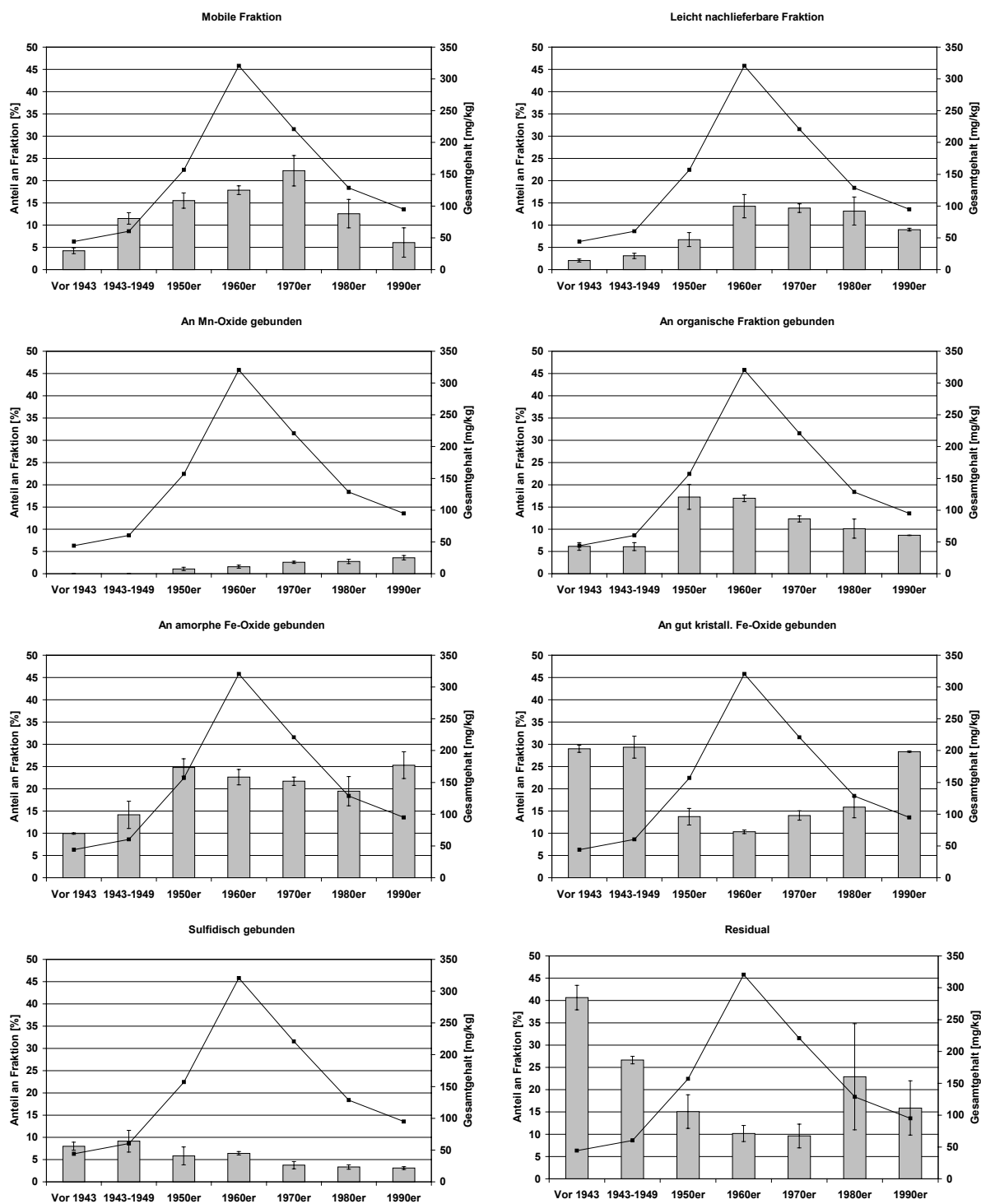


Abbildung A-10: Durchschnittliche Ni-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 und vor 1943 im Kern

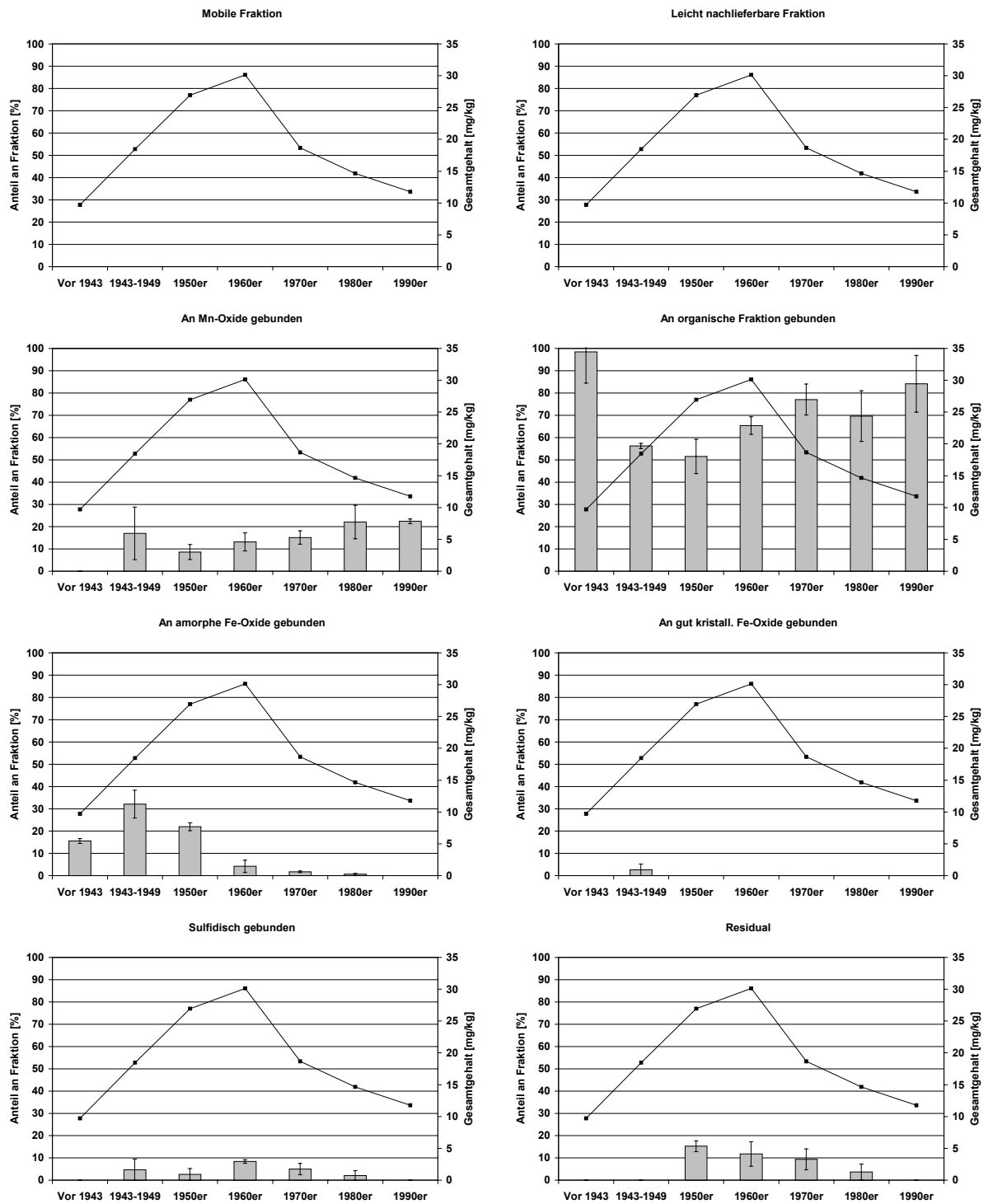


Abbildung A-11: Durchschnittliche As-Bindungsformen der Dekaden von 1950 bis 1999 und vor 1943 im Kern H7

**Beziehungen der Elementbestimmungen nach Königswasseraufschluss und mit Röntgenfluoreszenzspektroskopie [HORNBERG 1999].**

Umrechnung der Gesamtgehalte in königswasserextrahierbare Gehalte nach HORNBERG & LÜER 1999

Verhältnis zwischen RFA-Gesamtgehalten und königswasserextrahierbaren Gehalten:

As:  $y = 0,935 * x - 0,734$   $r^2 = 0,99$

Cr:  $y = 0,691 * x - 9,258$   $r^2 = 0,94$

Cu:  $y = 0,931 * x - 0,205$   $r^2 = 0,99$

Ni:  $y = 0,898 * x - 2,131$   $r^2 = 0,99$

Pb:  $y = 0,976 * x - 5,774$   $r^2 = 1,00$

Zn:  $y = 0,967 * x - 8,509$   $r^2 = 0,99$

x: Gesamtgehalt (RFA) ; y: königswasserextrahierbarer Gehalt

**Erklärung:**

Hiermit erkläre ich, gemäß §6 Abs.2, Nr.7 der Promotionsordnung der Fachbereiche 6 bis 9 zur Erlangung des Dr. rer. nat., dass ich das Arbeitsgebiet, dem das Thema „Seesedimente als Schadstoffarchive - Veränderungen im Schwermetalleintrag in die Umwelt seit 1945 – Hochauflösende Untersuchungen von Seeablagerungen in Industriezonen und naturbelassenen Bereichen“ zuzuordnen ist, in Forschung und Lehre vertrete und den Antrag von Herrn Rosenbaum-Mertens befürworte.

Essen, den 14.02.2003

**Erklärung:**

Hiermit erkläre ich, gemäß §6 Abs.2, Nr.6 der Promotionsordnung der Fachbereiche 6 bis 9 zur Erlangung des Dr. rer. nat., dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und mich keiner anderen als der angegebenen Hilfsmittel bedient habe.

Essen, den 14.02.2003

**Erklärung:**

Hiermit erkläre ich, gemäß §6 Abs.2, Nr.8 der Promotionsordnung der Fachbereiche 6 bis 9 zur Erlangung des Dr. rer. nat., dass ich keine anderen Promotionen bzw. Promotionsversuche in der Vergangenheit durchgeführt habe und dass diese Arbeit von keiner anderen Fakultät abgelehnt worden ist.

Essen, den 14.02.2003



## Lebenslauf

Name: Jens Rosenbaum-Mertens geb. Mertens  
geboren: 07.08.1966 in Hagen  
Familienstand: verheiratet  
Kinder: Svea Rosenbaum  
Janne Rosenbaum

### Schulausbildung:

---

1973 - 1977 Grundschule Bergstraße, Hagen  
1977 - 1986 Fichte-Gymnasium, Hagen  
Abschluß: allgemeine Hochschulreife

### Zivildienst:

---

1986 - 1988 Arbeiter Samariter Bund, Witten und BUND Kreisgruppe Hagen

### Hochschulausbildung:

---

1988 - 1994 Studium der Diplom-Chemie an der Universität Dortmund  
Abschluß: Dipl.-Chem.  
Thema der Diplomarbeit:  
Bestimmung von Arsen und Quecksilber in Flugaschen mittels  
Atomabsorptionsspektrometrie

1994 – 2000 Zusatzstudiengang der Diplom-Ökologie an der Universität Essen  
Abschluß: Dipl.-Ökol.  
Thema der Diplomarbeit:  
Anreicherung und Bindungsformen geogener Arsen- und  
Schwermetallgehalte glaukonitreicher Kreidesedimente im mittleren  
Ruhrgebiet

seit 2000 Promotion an der Universität Duisburg Essen

### Berufliche Tätigkeit:

---

1996-2000 Beschäftigung als studentische Hilfskraft in den Abteilungen  
Angewandte Botanik, Didaktik der Zoologie und Geologie

seit März 2000 Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität  
Duisburg-Essen, Abteilung Geologie